Die Substitution polymerer Acenaphthylenharze und ihre Verwendung als Ionenaustauscher und Komplexbildner.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Justus A. Danhäuser

aus Berlin

1962

Druck:

Ernst - Reuter - Gesellschaft
der Förderer und Freunde der Freien Universität Berlin e.V.

Dissertations-Druckstelle

Berlin - Dahlem, Garystraße 45, Tel.: 76 52 61, App. 668

Die Substitution polymerer Acenaphthylenharze und ihre Verwendung als Ionenaustauscher und Komplexbildner.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Justus A. Danhäuser

aus Berlin

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Manecke
2. Gutachter: Prof. Dr. W. Broser

Tag der mündlichen Prüfung: 12.2. 1962
Tag der Promotion: 25. Juli 1962

Die vorliegende Arbeit wurde am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,Herrn Prof. Dr. G. Manecke, möchte ich an dieser Stelle für den Themenvorschlag,die vielen wertvollen Anregungen und fördernden Diskussionen sowie für sein stetes Interesse am Verlauf der Arbeit herzlich danken.
Herr Prof. Manecke ermöglichte es auch, dass mir ein Arbeitsplatz im Fritz-Haber-Institut und die finanziellen Mittel zur Durchführung dieser Arbeit von der Max-Planck-Gesellschaft zur Verfügung gestellt wurden. Auch hierfür möchte ich ihm sowie der Max-Planck-Gesellschaft vielmals danken.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
E i n l e i t u n g	7
Z i e l d e r A r b e i t	10
A l l g e m e i n e r T e i l	12
1 . Polymerisation und Copolymerisation des Acenaphthylens.	12
11. Darstellung der linearen Polymeren	12
12. Darstellung der vernetzten Polymeren	15
121. Copolymerisation des Acenaphthylens und Divinylbenzols in Substanz	17
1211. Temperaturabhängigkeit der Copolymerisation	17
1212. Zeitabhängigkeit der Copolymerisation	19
1213. Die Abhängigkeit der Copolymerisation vom Katalysatorzusatz	20
1214. Die Abhängigkeit der Copolymerisation vom Divinylbenzolzusatz	22
122. Perlpolymerisation von Acenaphthylen und Divinylbenzol	25
123. Diskussion der Ergebnisse der Copolymerisation von Acenaphthylen und Divinylbenzol	28
2 . Substitution der unvernetzten und mit Divinylbenzol vernetzten Polyacenaphthylenharze	29
21. Sulfonierung der Harze	29
211. Sulfonierung der unvernetzten Harze	29
212. Sulfonierung der vernetzten Harze	30
22. Nitrierung und Reduktion der nitrierten unvernetzten und vernetzten Harze	34
23. Acetylierung der vernetzten und unvernetzten Harze	38
231. Derivate der acetylierten Harze	41
24. Propionylierung der unvernetzten und vernetzten Harze	42
241. Derivate der propionylierten Harze	45

25. Jodierung der unvernetzten Harze 47
251. Derivate der jodierten Harze 48
26. Zusammenfassung der Substitutionsmöglichkeiten an Polyacenaphthylenharzen 50
3. Verwendung der substituierten Polyacenaphthylenharze als Ionenaustauscher und Komplexbildner 51
31. Untersuchung der Ionenaustauscheigenschaften der sulfonierten Harze 52
311. Bestimmung der Kapazität und Quellung 53
312. Bestimmung der Austauschgleichgewichte für den Austausch $H:NH_4$, H:Mg, H:Ca, H:Cu. 56
32. Untersuchung der Oxim- und Dioximgruppen enthaltenden Harze 62
321. Bestimmung der maximalen Ni-Aufnahme 63
322. Bestimmung der pH-Abhängigkeit der Ni-Aufnahme durch die Harze 66
323. Komplexbildung der Harze mit Uranyl-, Kupfer- und Kobaltionen 68
324. Komplexbildung der Harze mit Ni- und Uranylionen in Gegenwart anderer Ionen 69

Experimenteller Teil 71

Zusammenfassung 82

Literaturverzeichnis 85

E I N L E I T U N G

Chemische Umsetzungen an Hochpolymeren, die Synthese makromolekularer Verbindungen mit reaktionsfähigen funktionellen Gruppen und die Gewinnung von Derivaten dieser Verbindungen stehen, seit es Staudinger gelang, die Struktur der Cellulose durch Acetalisierung aufzuklären(1), immer mehr im Mittelpunkt des Interesses. Die Substitutionen und Umsetzungen, die bisher an polymeren Verbindungen durchgeführt wurden, verfolgten die verschiedensten Ziele. Um den makromolekularen Aufbau verschiedener natürlicher und synthetischer Makromoleküle zu beweisen, wurden an ihnen polymeranaloge Umsetzungen(2) durchgeführt. Eine besondere Bedeutung besitzen solche Reaktionen an Makromolekülen, die eine starke Modifizierung ihrer Eigenschaften zur Folge haben (3,4,5). So wurden Reaktionen an Polymeren zur Herstellung von Ionenaustauschern und polymeren Komplexbildnern durchgeführt(6,7,8). In den letzten Jahren ist es gelungen, eine ganze Reihe von chemischen Reaktionen, die aus der niedermolekularen Chemie bekannt sind, auch an makromolekularen Verbindungen durchzuführen. Die Synthese dieser Verbindungen und ihrer Derivate kann auf verschiedene Weise erfolgen.

Es können Polymere verwendet werden, die bereits eine gut reaktionsfähige funktionelle Gruppe besitzen. Auf diese Weise wurden zum Beispiel Derivate des Polyvinylalkohols(9), der Polymethacrylsäure(10,11), des Polyvinyläthylketons(12) und des Polyvinylsulfochlorids(13) hergestellt. Am Polyvinylchlorid gelang es Reaktionen nach Friedel-Kraft auszuführen (14). Die Derivate dieser Verbindungen sind relativ gut definierte Substanzen mit einheitlicher Struktur, deshalb eig-

net sich diese Methode sicherlich besonders gut zur Darstellung substituierter polymerer Verbindungen und ihrer Derivate. In vielen Fällen ist dieses Verfahren aber leider nicht anwendbar. Die polymerisationsfähigen Monomeren mit der gewünschten funktionellen oder reaktionsfähigen Gruppe sind nicht darstellbar,die funktionellen Gruppen reagieren während der Polymerisation,oder die Verbindungen lassen sich nicht polymerisieren. In einigen Fällen konnten diese Schwierigkeiten durch Maskierung der funktionellen Gruppen umgangen werden,zum Beispiel bei der Polymerisation des Vinylhydrochinondiacetats(15). Versagt auch dieses Verfahren,so kann man nur dann substituierte Polymere mit reaktionsfähigen funktionellen Gruppen erhalten, wenn es gelingt, in die relativ sehr reaktionsträgen polymeren Verbindungen nachträglich gut reaktionsfähige funktionelle Gruppen einzuführen. Solche Verbindungen sind zum Beispiel das Polyäthylen und Polystyrol,die nur sehr schwach reaktionsfähige Wasserstoffatome besitzen. An diesen Verbindungen sind eine grosse Zahl von Umsetzungen durchgeführt worden. Beispielsweise sind am Polystyrol folgende Reaktionen eingehend untersucht worden: Sulfonierung(16), Halogenierung(17), Metallierung (18,19,20), Nitrierung (21),Reduktion und Diazotierung der nitrierten Produkte(21,22), Acetylierung (23),Propionylierung ,Oximierung dieser Verbindungen(24),Chlormethylierung(25) und Sulfochlorierung (26).

Bei den Reaktionen an Hochpolymeren ist keine regelmässige und vollständige Substitution zu erwarten. Daher kann durch quantitative Untersuchungen zum Beispiel bei Monosubstitution nur bestimmt werden, wie viele Monomereneinheiten im Durchschnitt einfach substituiert sind, aber nicht wie viele Monomereneinheiten zweifach bzw. garnicht substituiert sind. Aus diesen Gründen ist die Struktur der Verbindungen nicht einheitlich. Die funktionellen Gruppen können ausserdem intra- und intermolekulare Reaktionen eingehen.

Bei Reaktionen an niedermolekularen Verbindungen können nicht umgesetzte Anteile und Nebenprodukte durch Destillation

oder Umkristallisation entfernt werden. Bei Umsetzungen an Makromolekülen ist das nicht möglich. Die Reaktionen müssen daher möglichst so geführt werden, dass ein maximaler Umsatz erfolgt, was aber nur in Ausnahmefällen erreicht werden kann. Die Methode ist aus den angeführten Gründen sicherlich der ersten unterlegen, aber oft ist sie die einzige Möglichkeit überhaupt, zu Derivaten von Hochpolymeren zu gelangen.

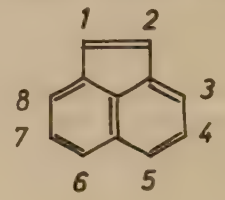
Die Bedeutung, die die Ionenaustauscher in den letzten Jahrzehnten erlangt haben, braucht sicher nicht besonders betont zu werden. Sie haben zur Wasseraufbereitung und Rückgewinnung von Salzen in der Industrie eine weite Anwendung gefunden(27,28,29). Ebenso werden sie vielfach in der analytischen Chemie verwendet(30). Eine grosse Zahl von Austauscherharzen mit stark und schwach sauren und alkalischen Gruppen werden technisch hergestellt. Die Austauscheigenschaften und die Kapazitäten dieser Harze sind begrenzt,da die austauschfähigen Gruppen der Harze in den meisten Fällen aus Sulfonsäure-, Carboxyl- oder Aminogruppen bestehen(6). Aus diesen Gründen ist in den letzten Jahren in steigendem Masse versucht worden, die Kapazität der Austauscher zu vergrössern bzw. Austauscherharze herzustellen, die nur bestimmte Ionen oder Ionengruppen selektiv binden. Skogseid (21) gelang es als erstem, ein Harz herzustellen,das Kaliumionen selektiv komplex bindet. Seither sind eine grosse Zahl von Harzen synthetisiert worden, deren funktionelle Gruppen zur Komplexbildung mit Kationen befähigt sind. Dabei handelt es sich in den meisten Fällen um potentielle Chelatbildner, deren selektives Ionenbindungsvermögen oftmals darauf beruht, dass die Stabilität der gebildeten Komplexe pH-abhängig ist. Erwähnt seien hier nur die Aminophosphonsäureharze(31),Aminocarbonsäureharze(32), m-Phenylendiamin-N,N'-tetraessigsäureharze(33), Aminophenolharze(34) und Dioximgruppen-enthaltende Harze(24,12).

ZIEL DER ARBEIT

Die in der Einleitung beschriebenen chemischen Umsetzungen an aromatischen polymeren Produkten sind bisher fast nur am Polystyrol untersucht worden. Auch die meisten heute Verwendung findenden Ionenaustauscher werden aus Polystyrol- oder Phenol-Formaldehyd-Harzen hergestellt.

Ziel dieser Arbeit war es daher, zu untersuchen, ob diese Substitutionen auch an anderen polymerisationsfähigen, aromatischen Ringsystemen durchgeführt werden können. Es lag dabei nahe, das Acenaphthylen(I) in dieser Hinsicht zu untersuchen, nachdem vor etwa zehn Jahren von Kaufmann und Williams(35) und Miller und Flowers(36) eine technisch verwendbare Methode gefunden wurde, das im Steinkohlenteer anfallende Acenaphthen in der Gasphase zu dehydrieren.

I



Das Acenaphthylen ist eine bei 92,5° C schmelzende, gelb gefärbte Verbindung, die in 1.2-Stellung eine polymerisationsfähige Doppelbindung enthält. Durch Einwirkung von Wärme oder Katalysatoren entstehen lineare polymere Produkte.

Die Fähigkeit des Acenaphthylens zu polymerisieren wurde zuerst von Dziewonski (37) und Leyko (38) festgestellt. Weitere Untersuchungen wurden von Cambell (39) und Crowford (40) durchgeführt. Nach der erfolgreichen Entwicklung der oben erwähnten Methode zur Herstellung von Acenaphthylen wurden die Polymerisationseigenschaften dieser Verbindung von Jones(41) und von Kaufmann und Williams(35) eingehend untersucht. Copolymerisate mit Styrol, Isobutylen und Butadien wurden ebenfalls hergestellt. Dagegen wurde die Copolymerisation mit Divinylbenzol, die zu vernetzten, in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Harzen führen sollte, bisher nicht untersucht.

Vom hydrierten Acenaphthylen, dem Acenaphthen, sind kernsubstituierte Diacetyl- (42), Dinitro- (43), Disulfonsäure- (44), Diamino- (45) und Dihalogenderivate (46) bekannt. Die Substitution erfolgt in den meisten Fällen in 4.5- oder 5.6-Stellung, nach neueren Untersuchungen (42) aber wohl vorwiegend in 3.6-Stellung. Bei einer Disubstitution polymerer Acenaphthylenharze sollte man daher zu Verbindungen gelangen, in denen die Substituenten eng benachbart in der Moleküleinheit vorliegen. Zum Beispiel müsste bei der Sulfonierung eines vernetzten Acenaphthylenharzes ein Kationenaustauscher entstehen, der infolge der engen benachbarten Stellung der Sulfonsäuregruppen eine grössere Selektivität für zweiwertige Ionen aufweisen müsste als die entsprechenden sulfonierten Styrolharze. Gleichfalls war auch eine höhere Kapazität gegenüber den Styrolharzen zu erwarten, nachdem es in letzter Zeit gelungen war, auch Trisulfonsäurederivate des Acenaphthens herzustellen(63).

Auch beim Acenaphthylen sind prinzipiell zwei Wege möglich, zu polymeren Derivaten zu gelangen. Einmal durch Substitution am Monomeren und anschliessende Polymerisation oder durch Substitution am Polymeren. Beide Methoden sind am Styrol untersucht worden, zum Beispiel von Braun (18) bei der Halogenierung. Beim Acenaphthylen ist aber der zweiten Methode der Vorzug zu geben, da erfahrungsgemäss substituierte Monomere schlechter polymerisieren, und auch das nicht substituierte Acenaphthylen keine sehr guten Polymerisationseigenschaften aufweist. Kernsubstitutionen am Polyacenaphthylen sind bisher fast garnicht durchgeführt worden. Jones (41) erwähnt die Chlormethylierung und Sulfonierung von Polyacenaphthylen, macht aber keine näheren Angaben darüber. In einem Patent (47) wird die Sulfonierung von vernetztem Polyacenaphthylen zwecks Herstellung von Kationenaustauschern erwähnt.

Das Ziel dieser Arbeit war es daher, die Copolymerisation von Acenaphthylen und Divinylbenzol, die zu unlöslichen

in organischen Lösungsmitteln nur noch quellbaren Harzen führt, eingehend zu untersuchen. Die Substitutionsmöglichkeiten an vernetzten und unvernetzten polymeren Produkten des Acenaphthylens sollten ermittelt werden, besonders in Hinblick darauf, zu Harzen zu gelangen, die als Ionenaustauscher und Komplexbildner Verwendung finden können. Zu diesem Zweck sollten die Sulfonierung , Nitrierung, Reduktion der nitrierten Produkte, die Acetylierung , die Propionylierung und die weitere Umsetzung der erhaltenen Produkte und die Halogenierung und Metallierung von vernetzten und unvernetzten Polyacenaphthylenharzen durchgeführt werden. Die erhaltenen polymeren Derivate sollten auf ihre Verwendungsmöglichkeit als Ionenaustauscher und Komplexbildner untersucht und mit den entsprechenden Styrolharzen verglichen werden.

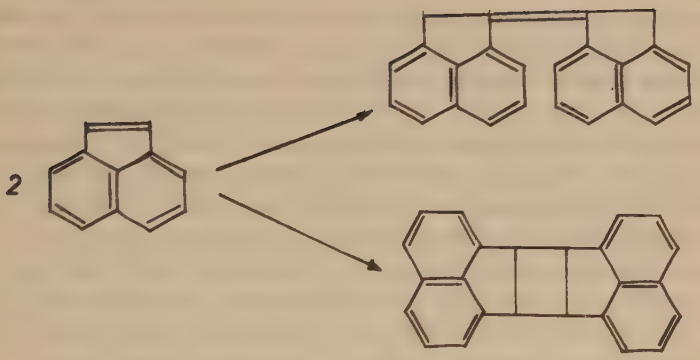
A L L G E M E I N E R T E I L

1 . POLYMERISATION UND COPOLYMERISATION DES ACENAPHTHYLENS.

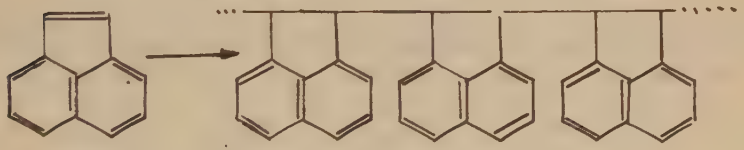
11. Darstellung der linearen Polymeren.

Die lineare Polymerisation des Acenaphthylens ist in neuerer Zeit eingehend von Jones (41), Bowen (48) und Flowers und Milk(49) untersucht worden. Danach hat das Acenaphthylen eine ausgeprägte Neigung unter dem Einfluss von UV-Licht und durch Säurekatalyse in dimere Produkte überzugehen, die nichtmehr polymerisationsfähig sind. Die Reaktionen verlaufen nach

der Gleichung:



Bei einer durch Wärme oder Katalysatoren angeregten Polymerisation oberhalb des Schmelzpunktes entstehen Polymere mit einem Erweichungspunkt von 340-350°C nach der Gleichung:



Die Polymerisation erfolgt langsam, und die Ausbeuten betragen auch nach 40stündiger Polymerisation nicht mehr als 70 bis 80 %. Die spezifische Viskosität eines thermisch bei 100°C in Substanz polymerisierten Acenaphthylenharzes betrug : $\eta_{spez.}$ = 0,106(41). Sie war damit erheblich niedriger als die der entsprechenden Styrolharze. Polymerisationen bei höherer Temperatur, mit Katalysatorzusätzen oder in Lösung ergaben zwar höhere Ausbeuten an Polymerisat, die spezifische Viskosität und damit das mittlere Molekulargewicht waren aber wesentlich geringer. Diese Ergebnisse konnten in Kontrollver-

suchen bestätigt werden.

Zur Darstellung der Polyacenaphthylenharze wurde das aus Äthanol umkristallisierte, gereinigte Monomere mit oder ohne Katalysatorzusatz in einem Bombenrohr unter Vakuum eingeschlossen und im Wasserbad oder Trockenschrank polymerisiert. Das erhaltene, harte, durchscheinende Material wurde in Benzol gelöst und unter Rühren in Methanol ausgefällt. Aus der Gewichtsdifferenz vor und nach der Umfällung aus Benzol-Methanol wurde die Ausbeute bestimmt. Zur Polymerisation in Lösung wurde das Acenaphthylen in Nitrobenzol gelöst, gekühlt und in Abständen Bortrifluorid eingeleitet. Anschliessend wurde das Polymere in Methanol ausgefällt und aus Benzol-Methanol umgefällt. Tabelle 1 enthält die Ergebnisse dieser Untersuchungen. Es ergibt sich, dass die thermische Polymeri-

Tabelle 1. Polymerisation von Acenaphthylen in Substanz mit und ohne Katalysatorzusätze bei verschiedenen Temperaturen.

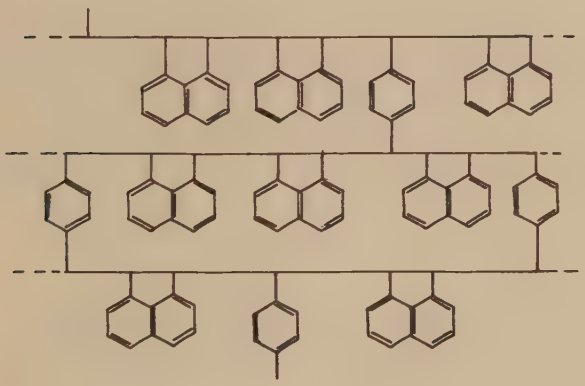
Katalysatorzusatz in Gew.-%	Polymerisation Temp. °C	Zeit Stdn.	Umsatz in Gew.-%	spez. Viskosität 0,1 g H./100 ml $\eta_{sp.}$
	100	15	67	0,093
	100	40	72	0,076
	120	30	70	0,065
0,5 Benzoylperoxid	100	30	76	0,043
1,0 "	100	30	78	0,023
-Bortrifluorid	-10	3	98	0,013

sation bei 100°C zu dem Harz mit der höchsten spez. Viskosität führte. Die Ausbeute an Polymerisat war bei diesem Versuch am niedrigsten. Die anderen Ansätze mit Katalysator-

zusätzen und längeren Polymerisationszeiten ergaben höhere Ausbeuten, zeigten aber durchweg geringere spez. Viskositäten und besassen damit ein geringeres mittleres Molekulargewicht. Die später beschriebenen Substitutionsreaktionen wurden fast ausschliesslich an dem bei 100°C thermisch polymerisierten Harz mit $\eta_{spez.}$=0,093 durchgeführt. Die katalytisch polymerisierten Harze wurden zunächst auch verwendet, es ergaben sich aber zum Beispiel bei der Aufarbeitung der nitrierten und reduzierten Harze erhebliche Schwierigkeiten, die auf das geringe mittlere Molekulargewicht zurückzuführen waren, so dass die Umsetzungen an den niedermolekularen Harzen nicht weiter geführt wurden.

12 . Darstellung der vernetzten Polymeren.

Die Copolymerisation von Acenaphthylen und Divinylbenzol ist bisher nicht näher untersucht worden. Sie sollte wie die Copolymerisation von Styrol und Divinylbenzol zu einem unlöslichen Produkt etwa folgender Struktur führen:



Für die Copolymerisation ergaben sich einige besondere Schwierigkeiten. Die zur Verfügung stehende Divinylbenzol-lösung enthielt nur ca. 55 % Divinylbenzol neben ca. 45% Äthylstyrol und sehr geringen Mengen Diäthylbenzol. Bei Verwendung dieser Lösung werden daher in das Endprodukt fast die gleiche Menge Äthylstyrol wie Divinylbenzol einpolymerisiert. Zum Beispile würde ein Ansatz mit 20 % Divinylbenzol gleichzeitig 16 % Äthylstyrol und nur 64 % Acenaphthylen enthalten. Um einen möglichst hohen Acenaphthylengehalt des Polymerisats zu erreichen, wurde daher für einen Teil der Versuche der Divinylbenzol-Gehalt der Lösung durch fraktionierte Destillation auf 80 bis 81 % angereichert. Die Bestimmung des Divinylbenzol-Gehaltes erfolgte als Pseudonitrosit nach Marquardt (50). In den in den nächsten Abschnitten abgebildeten Tabellen werden die Divinylbenzol-Mengen, die als 80%ige Lösung zugesetzt wurden, als DVB(80), die als 55%ige Lösung zugesetzt wurden, als DVB(55) bezeichnet. Die in den Tabellen angegebenen Mengen Divinylbenzol beziehen sich auf die tatsächlich in den Polymerisationsansätzen enthaltene Gewichtsmenge Divinylbenzol. Entsprechend ist je nach der verwendeten Divinylbenzol-Lösung ausserdem auch Äthylstyrol in den Ansätzen enthalten.

Eine weitere Schwierigkeit bestand darin, dass das Acenaphthylen, wie aus dem vorigen Abschnitt zu entnehmen ist, nur relativ langsam und unvollständig polymerisiert, während das Divinylbenzol sehr reaktionsfähig ist und schnell vollständig polymerisiert. Vernetzte, unlösliche Polymerisate können ausserdem nur in Substanz oder in Perlform hergestellt werden, und dafür müssen Reaktionstemperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von Acenaphthylen angewandt werden. Dieser liegt bei über 90°C, und bei dieser Temperatur polymerisiert Divinylbenzol, das schon bei 0°C ohne Inhibitor langsam reagiert, sehr schnell. Aus diesen Gründen war eine gute Copolymerisation nicht zu erwarten. Es konnten jedoch vernetzte in organischen Lösungsmitteln unlösliche Polymerisate in Substanz oder Perlform hergestellt werden.

121 . Copolymerisation des Acenaphthylens und Divinylbenzols in Substanz.

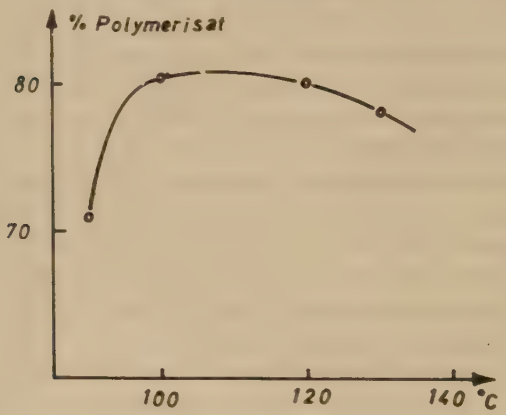
Zur Polymerisation in Substanz wurde das aus Äthanol umkristallisierte Acenaphthylen mit der entsprechenden Menge frisch destilliertem Divinylbenzol und dem Katalysatorzusatz in einem Bombenrohr unter Vakuum eingeschlossen. Das Substanzgemisch wurde in einem Wasserbad zum Schmelzen gebracht, mehrere Male kräftig durchgeschüttelt, um eine gute Durchmischung des Monomerengemisches mit dem Katalysator zu gewährleisten, und je nach den angewandten Temperaturen im Wasserbad oder Trockenschrank auspolymerisiert. Die erhaltenen Harze sind gelb gefärbte, ziemlich harte ,durchscheinende Substanzen, die in organischen Lösungsmitteln unlöslich aber beträchtlich quellbar sind. Die Bestimmung des Reaktionsumsatzes erfolgte in der Weise, dass eine abgewogene Menge des Polymerisats zerkleinert und anschliessend bis zur Gewichtskonstanz mit Benzol extrahiert wurde. Monomeres, Niedermolekulares und unvernetztes Polymeres gingen dabei in Lösung. Das extrahierte Polymerisat wurde mehrere Tage im Vakuum bei erhöhter Temperatur getrocknet und zurückgewogen. Da das Divinylbenzol sehr polymerisationsfähig ist und daher sehr gut und vollständig polymerisiert, kann angenommen werden,dass fast ausschliesslich monomeres und polymeres Acenaphthylen extrahiert wird. Um für die Substitutionsreaktionen Harze mit einem möglichst grossen Acenaphthylengehalt verwenden zu können, wurden zunächst die Bedingungen untersucht, bei welchen eine möglichst vollständige Copolymerisation erreicht wird.

1211 . Temperaturabhängigkeit der Copolymerisation.

Bei der linearen Polymerisation von Acenaphthylen wurden mit steigender Temperatur höhere Ausbeuten an Polymerisat er-

halten. Bei der Copolymerisation von Acenaphthylen mit Divinylbenzol wurde mit steigender Temperatur zunächst ein Anstieg und dann wieder ein Abstieg der Ausbeute an Polymerisat gefunden. In Bild 1 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen aufgetragen. Es wurden Ansätze mit 10 % DVB(80) und 1%

Bild 1. Copolymerisation von Acenaphthylen mit 10% DVB(80) und 1% Benzoylperoxyd in Abhängigkeit von der Temperatur. Reaktionszeit:40 h.



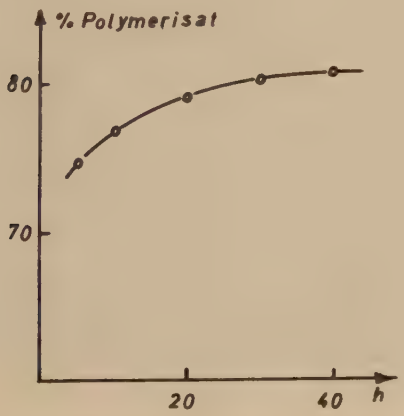
Benzoylperoxyd untersucht. Die unterste Temperaturgrenze, die verwendet werden konnte, betrug 90°C. Bei dieser Temperatur war das Acenaphthylen-Divinylbenzol-Gemisch gerade geschmolzen. Die Ausbeute an Copolymerisat betrug in diesem Fall, wie aus Bild 1 ersichtlich ist, nur ca. 71 %. Bei 100 bis 120°C wurde ein Optimum erreicht, während bei höheren Temperaturen die Ausbeute an Copolymerisat wieder absank. Offensichtlich wird in diesem Temperaturbereich das Divinylbenzol so schnell polymerisiert, dass keine optimale Vernetzung mehr eintreten kann. In den weiteren Versuchen wurden daher für die Polymerisation Temperaturen zwischen 100 und 120° C verwendet.

Die katalytisch und thermisch eingeleitete Polymerisation ist eine exotherme Reaktion. Um Uberhitzungen infolge zu starker Reaktion zu vermeiden, wurden daher immer nur kleine Ansätze von 10 bis 20 g polymerisiert. Bei grösseren Ansätzen konnte die entstehende Wärme an die Umgebung nicht schnell genug abgeführt werden, sodass infolge der höheren Reaktionstemperatur, Harze mit geringerer Vernetzung und schlechterer Ausbeute erhalten wurden.

1212 . Zeitabhängigkeit der Copolymerisation.

Copolymerisate von Styrol und Divinylbenzol polymerisieren bei erhöhter Temperatur in wenigen Stunden vollständig und bilden unlösliche in Benzol nur noch begrenzt quellbare Substanzen. Die lineare Polymerisation des Acenaphthylens erfolgt, wie gezeigt wurde, nur sehr langsam, sodass Polymerisationszeiten von 30 bis 40 Stunden erforderlich waren. Ein ähnliches Verhalten des Acenaphthylens konnte auch bei

Bild 2. Zeitabhängigkeit der Copolymerisation von Acenaphthylen mit 10% DVB(80) und 1% Benzoylperoxyd bei 100°C.



der Copolymerisation mit Divinylbenzol beobachtet werden. In Bild 2 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen abgebildet. Es zeigt sich, dass die Polymerisation zunächst ziemlich schnell erfolgte, während eine maximale Ausbeute an Copolymerisat erst nach 40 Stunden erreicht wurde. Das ist insofern nicht ganz verständlich, als angenommen werden muss, dass das Divinylbenzol infolge seiner grossen Reaktionsfähigkeit bereits nach wenigen Stunden vollständig polymerisiert sein muss, und dass eine weitere Copolymerisation mit Acenaphthylen daher nicht wahrscheinlich ist. Dass durch längere Polymerisation die Ausbeute an in Benzol unlöslichen Produkten weiter steigt, ist vielleicht nur so zu erklären, dass das im vernetzten Polymeren noch enthaltene monomere Acenaphthylen, das zunächst noch mit Benzol extrahiert werden kann, zu Ketten weiter polymerisiert, die nun infolge ihrer Grösse nicht mehr aus dem polymeren Netzwerk extrahiert werden können.

1213. Die Abhängigkeit der Copolymerisation vom Katalysatorzusatz.

Bei der linearen Polymerisation des Acenaphthylens wurde durch einen Katalysatorzusatz die Ausbeute an Polymerisat erhöht, das mittlere Molekulargewicht wurde dabei aber gleichzeitig gesenkt. Um bei der Copolymerisation möglichst Harze mit einem hohen Acenaphthylen-Gehalt zu erhalten, wurden daher die Wirkung verschiedener Katalysatoren und der Einfluss steigender Katalysatorzusätze auf die Copolymerisation eingehend untersucht. Die Erniedrigung des mittleren Molekulargewichts konnte dabei vernachlässigt werden, da durch die Vernetzung ein einziges grosses Makromolekül entsteht, dessen Gewichtsbestimmung sinnlos ist, und das allenfalls durch seine mechanische Stabilität zum Beispiel seine Quellung in organischen Lösungsmitteln charakterisiert werden kann. In

der Tabelle 2 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengestellt. Versuch 1 zeigt, dass bei der thermischen

Tabelle 2 .Copolymerisation von Acenaphthylen mit 10% DVB(80) und steigenden Katalysatorzusätzen bei 110°C.Reaktionszeit:40 h.

Versuch	Gew.-% Katalysator	Umsatz in Gew.-% des eingesetzten Monomerengemisches
1	0,00	72,0
2	0,02 Benzoylperoxid	79,8
3	0,2 "	81,2
4	0,6 "	81,4
5	1,0 "	82,8
6	0,2 Lauroylperoxid	79,1
7	0,2 Azoisobuttersäuredinitril	78,6

Polymerisation ein Harz mit ca. 70 % Ausbeute erhalten wurde. Das Harz war zunächst vor der Benzolextraktion infolge des in ihm enthaltenden Monomeren ziemlich weich und wurde erst nach der Extraktion hart und spröde. Durch Zusatz von 0,02 bis 1% Benzoylperoxyd wurde die Ausbeute an Polymerisat bis auf 83% erhöht. Lauroylperoxyd und Azoisobuttersäuredinitril waren etwa gleich wirksam, sie ergaben aber nicht ganz so gute Ausbeuten an Polymerisat wie die Ansätze mit Benzoylperoxyd. Es wurden darüber hinaus Versuche mit 2 % Katalysatorzusätzen unternommen,dabei traten während des Zusammenschmelzens und Mischens des Ansatzes eine so starke exotherme Reaktion auf, dass eine gute Vernetzung des polymeren Produktes nicht mehr erreicht werden konnte. Um für die Substitutionsreaktionen Harze mit einem möglichst hohen Acenaphthylen-Gehalt verwenden zu können, wurden für die weiteren Untersuchungen

Harze verwendet, die mit 1 % Benzoylperoxyd katalytisch polymerisiert worden waren.

1214 . Die Abhängigkeit der Copolymerisation vom Divinylbenzolzusatz.

Für die Copolymerisation mit Acenaphthylen wurden, wie im Anfang bereits erwähnt wurde, zwei Divinylbenzol-Lösungen mit verschiedenem Divinylbenzol-Gehalt verwendet. Bei der Copolymerisation mit diesen beiden Lösungen ergaben sich Unterschiede in den Ausbeuten an Polymerisat. Tabelle 3 zeigt, dass

Tabelle 3 . Copolymerisation von Acenaphthylen mit verschiedenen Divinylbenzol-und Styrolzusätzen, 1% Benzoylperoxyd, 100°C, 40 h.

Versuch	Gw.-% Divinylbenzol	Gw.-% Styrol	Umsatz in Gw.-% des eingesetzten Monomerengemisches
1	10 DVB(55)	-	82,8
2	15 DVB(55)	-	85,6
3	10 DVB(80)	-	80,5
4	15 DVB(80)	-	82,2
5	10 DVB(80)	8	83,8
6	10 DVB(80)	23	89,5

bei Verwendung der 55%igen Lösung die Ausbeuten ca. 3 % höher liegen als bei Verwendung der 80%igen Lösung. Aus der Tabelle 3 ist gleichfalls zu ersehen, dass Styrolzusätze die

Ausbeuten an Polymerisat ebenfalls erhöhen. Die besseren Ausbeuten an Polymerisat bei Verwendung der 55%igen Divinylbenzol-Lösung können deshalb auf deren Gehalt an Äthylstyrol zurückgeführt werden. Da der Unterschied in der Ausbeute an Polymerisat nicht sehr gross ist wurden für die späteren Substitutionsreaktionen trotz der etwas schlechteren Ausbeuten an Polymerisat nur mit DVB(80) vernetzte Harze verwendet, denn es war vorteilhaft, Harze möglichst einheitlicher Struktur zu verwenden, um bei den Substitutionsreaktionen Fehlinterpretationen zu vermeiden. In der Tabelle 4 sind die Ausbeuten an

Tabelle 4 . Copolymerisation von Acenaphthylen mit steigenden Divinylbenzolzusätzen und 1 % Benzoylperoxyd, 110°C, 40 h.

Versuch	Gew.-% DVB(80)	Umsatz in Gew.-% des eingesetzten Monomerengemisches	Quellung in Toluol g Toluol/g Harz
1	5	77,1	2,24
2	10	80,5	1,59
3	15	82,2	1,20
4	20	83,4	-
5	25	84,8	0,93
6	35	97,4	-

Polymerisat in Abhängigkeit vom Divinylbenzolgehalt zusammen gestellt. Die Ausbeuten erhöhen sich bis zu einem Divinylbenzolgehalt von 25 % nicht wesentlich. Sie liegen zwischen 77 und 85 %. Erst bei einem Divinylbenzol-Gehalt von 35 % wurde ein Polymerisat mit 97 % Ausbeute erhalten. Dagegen ergeben Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisate schon mit wenigen

Prozent Divinylbenzol ein in organischen Lösungsmitteln nur noch in Spuren lösliches Produkt. Das Quellungsvermögen der Harze in Toluol wurde , wie die Tabelle 4 zeigt, durch die steigende Vernetzung erwartungsgemäss erniedrigt. Es war erheblich grösser als das der entsprechenden Styrolharze. Zum Beispiel nimmt ein mit 7 % Divinylbenzol vernetztes Styrolharz 0,78 g Toluol pro g Harz auf(51). Dagegen nimmt das mit 25 % Divinylbenzol vernetzte Acenaphthylenharz 0,93 g Toluol pro g Harz auf. Durch die bisherigen Versuche konnte noch nicht geklärt werden, worauf die unvollständige Copolymerisation von Acenaphthylen und Divinylbenzol zurückzuführen ist. Es konnte an der mangelhaften Vernetzung aber auch an den schlechten Polymerisationseigenschaften des Acenaphthylens liegen. Zur Klärung dieser Frage wurden bei einem Teil der Versuche die erhaltenen Copolymerisate zunächst mit Methanol extrahiert, wodurch nur das nicht polymerisierte Monomere entfernt wurde. Erst anschliessend wurde dann das unvernetzte Polymere mit Benzol extrahiert. Die Ergebnisse, die bei

Tabelle 5 . Methanol-und Benzolextraktion von Acenaphthylenharzen mit verschiedenen Divinylbenzolzusätzen.

Versuch	Gew.-% DVB(55)	Gew.-% Monomeres mit Methanol extrahiert	Gew.-% unvernetztes Polymeres mit Benzol extrahiert
1	5	13,7	9,25
2	10	11,2	6,02
3	15	10,7	3,70

der fraktionierten Extraktion erhalten wurden, sind in der Tabelle 5 zusammengefasst. Die Versuche ergeben, dass beide Vermutungen richtig sind. Bei einer geringen Vernetzung (5 % Divinylbenzol) wurde neben Monomerem auch viel Polymeres extrahiert. Mit zunehmender Vernetzung sinkt der Anteil des extrahierbaren Polymeren stark ab, während der Prozentsatz des extrahierbaren Monomeren nur geringfügig vermindert wird.

Die erhaltenen Harze blieben auch nach der Extraktion des gelb gefärbten Monomeren hell gelb gefärbt. Auch von Jones(41) wird darauf hingewiesen, dass Copolymerisate von Acenaphthylen mit Styrol und anderen Monomeren eine gelbe Färbung aufweisen. Bisher konnte dafür keine Erklärung gefunden werden, denn im Gegensatz dazu ist das unvernetzte Polyacenaphthylen völlig farblos. Die Copolymerisate von Acenaphthylen und Divinylbenzol sind harte, nach der Extraktion mit Benzol ziemlich spröde Substanzen, die in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind aber beträchtlich quellen.

122 . Perlpolymerisation von Acenaphthylen und Divinylbenzol.

Copolymerisate von Acenaphthylen und Divinylbenzol konnten auch in Perlform erhalten werden. Bekanntlich (52,53,54) erhält man Perlpolymerisate dadurch, dass ein Monomerengemisch durch kräftiges Rühren in Wasser oder in einem anderen mit dem Monomerengemisch nicht mischbaren Lösungsmittel in kleine Tropfen zerteilt wird. Durch Temperaturerhöhung wird anschliessend die Polymerisation in Gang gesetzt und durch Zusatz eines Suspensionsstabilisators ein Verkleben der Perlen während der Polymerisation verhindert. Die Perlpolymerisation hat gegenüber der Polymerisation in Substanz den grossen Vorteil, dass die bei der Reaktion entstehende Wärme gut kontrolliert werden kann. Es

war daher zweckmässig , auch die Perlpolymerisation von Acenaphthylen und Divinylbenzol zu untersuchen. Dabei mussten einige besondere Schwierigkeiten überwunden werden. Das Monomerengemisch war bei Zimmertemperatur fest und schmolz erst bei ca. 90°C. Es musste daher vorher zum Schmelzen gebracht werden und konnte erst dann in die bereits erhitzte Suspensionslösung gegeben werden. Während zum Beispiel für die Styrolperlpolymerisation Temperaturen von 70 bis 80° C verwendet werden (55), mussten bei der Acenaphthylenperlpolymerisation zwangsläufig Temperaturen über 90° C benutzt werden. Bei dieser Temperatur setzte besonders bei hohem Divinylbenzolgehalt bereits eine ziemlich starke Reaktion ein, sodass es häufig zum Verkleben der Polymerisationsansätze kam,bevor überhaupt durch Einstellen der Rührgeschwindigkeit Perlen geeigneter Grösse erzeugt werden konnten. Eine weitere Schwierigkeit Lag in der Flüchtigkeit des Acenaphthylens. Die Polymerisation erfolgte in einem mit einem Rückflusskühler und einem Rührwerk versehenen Glasgefäss,das erforderlich war, um die Perlenbildung zu verfolgen, infolgedessen konnte kein Druckgefäss verwendet werden. Ein kleiner Teil des Acenaphthylens sublimierte daher während der Reaktion in den Rückflusskühler. Dieser nachteilige Effekt konnte teilweise dadurch verringert werden, dass das Monomerengemisch längere Zeit in Substanz anpolymerisiert wurde und erst beim Viskoswerden ins Rührgefäss gegeben wurde. Es bestand dann allerdings immer die Gefahr, dass ein Verkleben der Perlen auftrat.

Als Dispersionsmittel wurde zunächst eine sehr verdünnte wässrige Polyvinylalkohollösung verwendet in einer Konzentration, wie sie bei der Styrolperlpolymerisation gebräuchlich ist. Bei diesen Konzentrationen trat aber immer ein Verkleben der Perlen ein. Die Schwierigkeiten konnten erst beseitigt werden, als die Polyvinylalkoholkonzentration auf 1 % erhöht wurde. Weiter war es notwendig,nach Zugabe des Monomerengemisches eine Spatelspitze Talkum zuzusetzen. Es wurden eine grosse Zahl von Versuchen durchgeführt mit den verschiedensten

Suspensionsstabilisatoren wie Promulsin, Kaolin und andere, aber nur in der 1%igen wässrigen Polyvinylalkohollösung in Gegenwart von Talk konnten gute Perlen erzeugt werden. Die Perlengrösse konnte durch die Rührgeschwindigkeit variiert werden. Auf diese Weise konnten Perlen mit einem Durchmesser von 0,1 bis 0,3 mm hergestellt werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen waren wenig reproduzierbar, so dass auf eine tabellarische Wiedergabe der Ergebnisse verzichtet wurde.

Bei allen Versuchen wurde im Allgemeinen so verfahren: Ein Monomerengemisch mit 10 bis 20 % Divinylbenzol und 1% Benzoylperoxyd wurde in einem verschlossenen Gefäss anpolymerisiert und in eine siedende wässrige Polyvinylalkohollösung gegeben. Durch Veränderung der Geschwindigkeit des Rührwerks wurde die Perlengrösse eingestellt und danach etwas Talkum zugesetzt. Nach etwa einer Stunde waren die Perlen soweit polymerisiert, dass ein Verkleben der Perlen nicht mehr auftrat, sie wurden danach noch ca. 30 Stunden weiter polymerisiert. Die erhaltenen Perlen wurden mit Methanol kurz gewaschen, getrocknet und die Ausbeute an Polymerisat wie bei der Polymerisation in Substanz durch Extraktion mit Benzol bestimmt. Sie lag bei allen Ansätzen zwischen 65 und 85 %. Diese Angaben sind nicht genau, da während der Polymerisation ein Teil des Acenaphthylens in den Rückflusskühler sublimierte. Die mit Benzol extrahierten Perlen waren klar durchscheinend gelb gefärbt, in einigen Ansätzen trüb und undurchsichtig. Die mechanische Stabilität war im gequollenen Zustand nicht besonders gut. Es wurden daher auch Perlpolymerisate von Acenaphthylen und Divinylbenzol mit Styrolzusätzen untersucht, auch diese Perlen zeigten keine wesentlich besseren Eigenschaften.

Um die Stabilität der Perlen zu erhöhen, wurden bei einem Teil der Versuche während der Polymerisation, nachdem sich die Perlen bereits verfestigt hatten, weitere 15 bis 30 % Divinylbenzol zugegeben mit der Absicht, auf den Perlen einen festen

Überzug zu erzeugen. Auch hier zeigten die Perlen keine verbesserten mechanischen Eigenschaften.

123 . Diskussion der Ergebnisse der Copolymerisation von Acenaphthylen und Divinylbenzol.

Die Untersuchungen haben somit ergeben, dass Copolymerisate von Acenaphthylen und Divinylbenzol in ähnlicher Weise wie mit Divinylbenzol vernetzte Polystyrolharze in Substanz (Blockpolymerisation) hergestellt werden können. Die Polymerisation verläuft langsamer als die Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisation. Die optimale Reaktionstemperatur beträgt 100 bis 120° C. Bei höherer Temperatur erfolgt keine gute Copolymerisation mehr, und die Ausbeute an vernetztem Harz wird verringert. Bei 100°C und einem Zusatz von einem Prozent Katalysator wird je nach der im Monomerengemisch enthaltenen Divinylbenzol-Menge ein Copolymerisat mit 80 bis 85 % Ausbeute erhalten. Das im Harz enthaltene Monomere muss mit Benzol extrahiert werden,dadurch sind die Copolymerisate porös und quellen in organischen Lösungsmitteln beträchtlich. Durch steigende Vernetzung mit Divinylbenzol wird die Quellung stark verringert. Die Quellung ist aber wesentlich grösser als die der entsprechend vernetzten Styrolharze. Dieser Unterschied im Verhalten der Harze bei der Quellung kann darauf zurückgeführt werden, dass das Polyacenaphthylen nicht ähnlich lange Ketten bildet wie das Polystyrol, und dass das Acenaphthylen und Divinylbenzol Unterschiede in ihrer Reaktionsfähigkeit zeigen.

Die Perlpolymerisation gelingt ebenfalls . Da aber das Monomerengemisch ein hohen Schmelzpunkt besitzt und teilweise flüchtig ist,müssen besondere Vorsichtsmassregeln eingehalten werden.

2. SUBSTITUTION DER UNVERNETZTEN UND MIT DIVINYLBENZOL VERNETZTEN POLYACENAPHTHYLENHARZE.

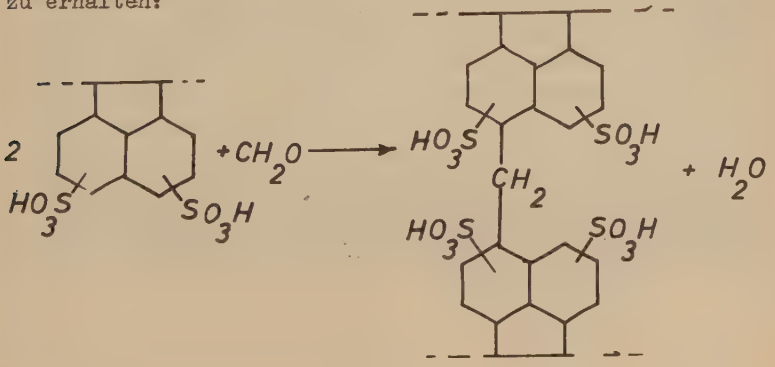
21 . Sulfonierung der Harze.

211 . Sulfonierung der unvernetzten Harze.

Die Sulfonierung der unvernetzten Polyacenaphthylenharze wurde bereits von Jones(41) durchgeführt. Er erhielt in Wasser unbegrenzt quellbare , von ihm nicht näher beschriebene Produkte. Danach reagiert Polyacenaphthylen mit Schwefelsäure nach folgender Gleichung, wenn mit R die Monomereneinheit des Polyacenaphthylens bezeichnet wird, und wenn man voraussetzt, dass die Acenaphthylenkerne wie beim Acenaphthen zweifach substituiert werden:

$$(R)_n + 2n\ H_2SO_4 \longrightarrow [R(SO_3H)_2]_n + 2n\ H_2O$$

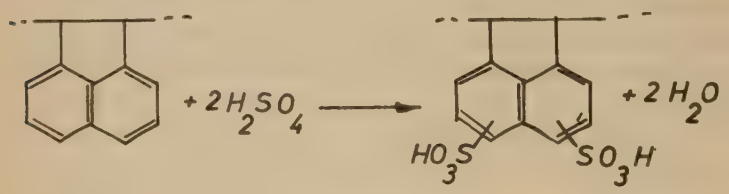
Die Untersuchung dieser Produkte ist ausserordentlich schwer, da sie wasserlöslich sind und nur schlecht von der Schwefelsäure abgetrennt werden können. In dieser Arbeit wurde daher versucht,durch Vernetzung der sulfonierten Harze mit Formaldehyd wasserunlösliche Harze nach folgender Gleichung zu erhalten:



Dazu wurden die trocknen, pulverisierten Harze mit konz. Schwefelsäure und einer Spur Silbersulfat einige Zeit erwärmt, anschliessend wurde Paraformaldehyd zugegeben und weiter erwärmt. Es entstand ein nur teilweise in Wasser unlösliches, stark gequollenes Harz, das nach dem Verdünnen der Reaktionsmischung mit Wasser abfiltriert wurde, beim Reinigen aber nach und nach wieder in Lösung ging. Eine weitere Untersuchung war daher nicht möglich.

212 . Sulfonierung der vernetzten Harze.

Die Sulfonierung der vernetzten Polystyrolharze ist sehr eingehend untersucht worden(56,57). Durch Umsetzung mit Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure erhält man in Wasser begrenzt quellbare sulfonierte Harze, die als Kationenaustauscher heute in grossen Mengen verwendet werden. Eine Sulfonierung der vernetzten Acenaphthylenharze sollte daher zu ähnlichen Produkten führen, die bisher nicht näher untersucht worden sind. Die Disubstitution sollte zu disulfonierten Harzen führen, wenn die Monomereneinheiten nach folgender Gleichung mit der Schwefelsäure reagieren:



Die Sulfonierung von Perlpolymerisaten wurde nur anfänglich versucht. Sie verloren bei der Aufarbeitung nach der Reaktion infolge ihrer Sprödigkeit ihre Form, so dass später nur in Substanz hergestellte Polymerisate Verwendung fanden.

Zur Sulfonierung wurden diese Harze zerkleinert, durch Sieben auf eine Korngrösse von 0,2 bis 0,5 mm Durchmesser gebracht und in Trichloräthylen gequollen. Die gut durchgequollenen Harze wurden zur Beseitigung des überschüssigen Quellungsmittel kurz abgesaugt und mehrere Stunden bei 80°C mit einem Überschuss Schwefelsäure und einer Spur Silbersulfat behandelt. Anschliessend wurde das Reaktionsprodukt vorsichtig in eine gekühlte konz. Kochsalzlösung eingegossen, abfiltriert und säurefrei gewaschen. Die nachfolgend beschriebene quantitative Untersuchung ergab, dass vorwiegend Monosulfonsäurederivate des vernetzten Polyacenaphthylens entstanden waren. Da es das Ziel der Arbeit war, möglichst Disubstitutionsprodukte des Polyacenaphthylens zu synthetisieren, wurde versucht durch Änderung der Reaktionsbedingungen zu höher substituierten Harzen zu gelangen. Dies wurde erreicht durch Sulfonierung mit überschüssiger Chlorsulfonsäure. Durch längere Einwirkung und Reaktionstemperaturen über 90°C konnten je nach den Versuchsbedingungen bis zu 2,15 Sulfonsäuregruppen pro Acenaphthylenkern eingeführt werden. Es wurden Harze, die mit verschiedenen Mengen Divinylbenzol vernetzt waren, sulfoniert.

Die Harze zeigten nach der Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure ein schmutzig graues bis schwarzes Aussehen. Beim Eingiessen in die Salzlösung hellte sich die Farbe etwas auf. Zunächst quollen die Harze nur sehr geringfügig in Wasser, durch die Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure waren zunächst vorwiegend die Sulfochloride der Harze entstanden. Unter Wärmeentwicklung hydrolysierten diese langsam, und es bildeten sich die dunkelbraun gefärbten, stark gequollenen Sulfonsäuregruppen enthaltenden Harze. Sie wurden abgesaugt und mit viel Wasser mehrere Male gewaschen.

In der Tabelle 6 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengestellt. Der in der Tabelle angegebene korrigierte Divinylbenzol-Gehalt der Harze wurde aus der Gewichtsdifferenz der Harze vor und nach der Benzolextraktion berechnet

unter der Annahme, dass das sehr reaktionsfähige Divinylbenzol vollständig polymerisiert und nicht extrahiert wird. Dadurch erhöht sich der Divinylbenzolgehalt der Harze um einige Prozent.

Die Anzahl der pro Acenaphthylenkern eingeführten Sulfonsäuregruppen wurde durch Titration bestimmt. Eine genau abgewogene, lufttrockene Probe des Harzes wurde mit einem Überschuss 0,1 n KOH in n KCl-Lösung einige Zeit stehen gelassen und darauf die überschüssige KOH mit 0,1 n Schwefelsäure zurücktitriert. Das Trockengewicht der Harze wurde durch mehrtägiges Trocknen im Vakuum bei erhöhter Temperatur bestimmt. Man erhält so zunächst die zur Neutralisierung verbrauchte Anzahl mval pro g Harz. Aus diesen in der Tabelle angegebenen Werten lässt sich die pro Acenaphthylenkern eingeführte Anzahl Sulfonsäuregruppen berechnen, wenn man annimmt, dass das in den Harzen enthaltene Divinylbenzol nur einfach substituiert wird. Eine höhere Substitution ist nach den bisherigen Untersuchungen nicht sehr wahrscheinlich (57). Aber an dieser Stelle muss die in der Einleitung beschriebene Einschränkung wiederholt werden. Die in der Tabelle angegebenen Zahlenwerte der pro Monomereneinheit eingeführten Sulfonsäuregruppen sind Durchschnittswerte. Damit können keine Angaben darüber gemacht werden, wieviele Monomereneinheiten nicht, einfach, zweifach oder dreifach substituiert sind. Entsprechendes gilt auch für die anderen Substitutionen.

Die in der Tabelle 6 angegebene Wasseraufnahme der sulfonierten Harze wurde aus der Gewichtsdifferenz der in Wasser gequollenen und anschliessend bei 80°C im Vakuum getrockneten Harze bestimmt.

Aus der Tabelle 6 ergibt sich, dass bei der Sulfonierung mit Schwefelsäure (Versuch 1) nur im Durchschnitt 1,1 Sulfonsäuregruppen pro Acenaphthylenkern eingeführt wurden, während durch Chlorsulfonsäure (Versuche 2-6) 1,3 bis 2,15 Sulfonsäuregruppen eingeführt wurden. Die starke Sulfonierung bei Versuch 3 wurde durch lange Chlorsulfonsäureeinwirkung bei

hohen Temperaturen erreicht. Die Wasseraufnahme der Harze ist abhängig von der Anzahl der pro Monomereneinheit eingeführten

Tabelle 6: Sulfonierung und Quellung der vernetzten Acenaphthylenharze mit Schwefelsäure(V.1) und Chlorsulfonsäure(V.2-6).

Versuch	Gew.-% DVB(80)	Gew.-% DVB,korr. nach Extr.	mval/g Harz	SO_3H-Gruppen/ Monom.-Einh.	Wasseraufnahme g H_2O/g Harz
1	10	12,4	4,62	1,1	2,05
2	10	12,4	5,50	1,55	3,53
3	10	12,4	6,35	2,15	-
4	15	18,2	5,05	1,30	3,93
5	20	23,9	5,05	1,3	2,14
6	25	29,4	5,15	1,37	1,60

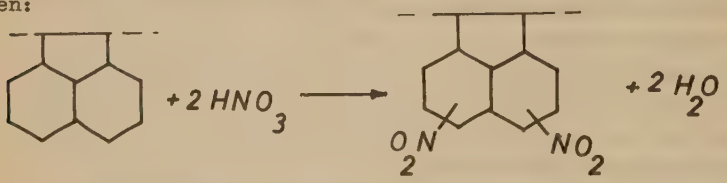
Sulfonsäuregruppen und der Vernetzung der Harze. So besitzen die Harze von Versuch 1 und 5 eine fast gleiche Wasseraufnahme. Die zu erwartende stärkere Quellung des höher sulfonierten Harzes von Versuch 5 wird gerade durch die stärkere Vernetzung kompensiert. Die Wasseraufnahme des Harzes von Versuch 3 war infolge der ausserordentlich hohen Sulfonierung so gross, dass sie nicht mehr genau bestimmt werden konnte. Das Harz war mechanisch nicht sehr widerstandsfähig, so dass bei den Quellungsbestimmungen stark streuende Werte erhalten wurden. Um Harze mit einer ausreichenden mechanischen Stabilität zu erhalten, wurde bei den Versuchen 4 bis 6 auf eine stärkere Sulfonierung zu Gunsten einer besseren mechanischen Stabilität verzichtet. Durch längere Einwirkung von verdünnter Säure oder Lauge gingen die Harze zu einem kleinen Teil in Lösung. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich darin zusuchen

dass die Harze auch nach der Benzolextraktion noch unvernetztes Polyacenaphthylen enthalten, das nach der Sulfonierung durch längere Einwirkung von verdünnten Säuren oder Laugen in Lösung geht.

22 . Nitrierung und Reduktion der nitrierten unvernetzten und vernetzten Harze.

Die Nitrierung polymerer Verbindungen ist sehr eingehend von Skogseid (21) am Polystyrol untersucht worden. Es gelang ihm durch Verwendung von Nitriersäure bis zu zwei Nitrogruppen pro Phenylkern einzuführen. Beim Nitrieren löste sich das Harz in der Säure, sonst konnte kein Lösungsmittel für Polynitrostyrol gefunden werden. Vernetzte Polystyrolharze liessen sich nicht nitrieren.

5.6-Dinitroacenaphthen wurde von Richter (43) und Lacher (58) durch Nitrierung von Acenaphthen in Eisessig mit rauchender Salpetersäure erhalten. Analog wurde versucht, Nitroderivate des Polyacenaphthylens nach folgender Gleichung herzustellen:



Als Ausgangsprodukt wurden Harze mit einer spezifischen Viskosität von 0,06 und 0,093 und ein mit 12,4 % Divinylbenzol vernetztes Polyacenaphthylen verwendet. Zur Nitrierung wurden die Harze in auf null Grad abgekühlte konzentrierte Salpetersäure eingetragen. Die unvernetzten Harze wurden vor dem Eintragen fein pulverisiert, die vernetzten Harze wurden vorher gemahlen, gesiebt und in Trichloräthylen gequollen. Nach dem Eintragen wurden die Reaktionsmischungen vorsichtig erwärmt;

dabei quollen die Harze und verfärbten sich gelbbraun. Zunächst wurde eine Salpetersäure mit einer Dichte von 1,4 verwendet. Eine Stickstoffbestimmung der Harze ergab jedoch, dass nur eine geringfügige Nitrierung mit dieser Säure erreicht wurde. In den weiteren Versuchen wurde daher eine Säure mit der Dichte 1,54 benutzt, und nach Zugabe der Harze wurde ausserdem ca.das gleiche Volumen konz. Schwefelsäure zugegeben. In diesem Säuregemisch lösten sich die unvernetzten Harze zum grössten Teil auf, die vernetzten Harze quollen etwas stärker und färbten sich dunkelbraun. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Säuregemisch in viel kaltes Wasser unter Rühren eingetragen. Die Reinigung der Harze war ausserordentlich schwer. Sie waren in Wasser sehr stark quellbar und liesen sich nur schlecht filtrieren. Beim Abfiltrieren färbten sich alle Harze dunkelbraun, obwohl sie anfänglich hell gelb gefärbt waren. Die in ihnen absorbierte Salpetersäure konnte trotz aller Bemühungen nicht restlos entfernt werden. Um dies zu erreichen, wurden die Harze mehrere Tage mit Wasser extrahiert, mit Sodalösung gekocht und im Vakuum über Kaliumhydroxyd getrocknet. In einem Fall wurde ein unvernetztes , nitriertes Harz aus Nitrobenzol, in dem es etwas löslich war, in Methanol umgefällt. Es resultierte aber keine Änderung des Stickstoffgehalts. In der Tabelle 7 sind die Stickstoff- und C,H-Werte einer Reihe nitrierter Harze sowie die Stickstoffwerte der Harze nach der Reduktion, die später beschrieben wird, zusammengestellt.

Aus der Tabelle ergibt sich, dass alle Harze nach der Nitrierung einen Stickstoffgehalt von 10,7 bis 11,3 % besitzen. Deshalb wurde zuerst angenommen, dass etwa 1,8 Nitrogruppen im Durchschnitt pro Monomereneinheit eingeführt worden waren. Eine Dinitrierung müsste einen Stickstoffgehalt von 11,56 % ergeben. Die C,H-Analysen stimmten mit diesen Überlegungen allerdings nicht überein. Dinitrierte Acenaphthylenharze müssten einen C-Gehalt von 59,6 und einen H-Gehalt von 2,48 besitzen. Ein Vergleich mit den in der Tabelle

angegebenen C-Werten zeigt, dass diese durchweg zu niedrig liegen. Das konnte nur darauf zurückgeführt werden, dass in

Tabelle 7. C,H- und N-Gehalt verschiedener Polyacenaphthylenharze nach der Nitrierung und N-Gehalt der Harze nach der Reduktion.

Versuch	Harz	Zusammensetzung nach der Nitrierung			Zusammensetzung nach der Reduktion
		%N	%C	%H	%N
1	Poly-	10,76	55,4	2,93	10,78
2	acenaph-	11,13	53,56	2,56	10,94
3	thylen	11,3	-	-	11,15
4	vernetz. Poly-	10,73	47,96	2,04	-
5	acenaph.	10,90	47,70	1,92	-

den Harzen Salpetersäure sehr fest absorbiert ist, die auch durch Umfällen und wiederholte Extraktion mit Wasser nicht entfernt wurde. Nimmt man an, dass die Harze nur einfach nitriert werden,und pro Monomereneinheit ein Molekül Salpetersäure absorbiert wird, so ergeben sich folgende Analysenwerte: C= 55,40%, H= 3,08% und N= 10,76%. Ein Vergleich mit den in Versuch 1 gefundenen Analysenwerten zeigt gute Übereinstimmung , so dass man mit ziemlicher Sicherheit annehmen kann, dass tatsächlich von den nur mononitrierten Harzen Salpetersäure sehr fest absorbiert wird. Von Skogseid wurde Ähnliches bei den Styrolharzen nicht festgestellt.

Die nitrierten Harze neigten zwar auch dort dazu, Salpetersäure zu absorbieren, aber durch Waschen mit Wasser konnte diese ziemlich leicht entfernt werden. Einen weiteren Beweis, dass durch die Nitrierung nur monosubstituierte Harze erhalten wurden, ergab die Reduktion der nitrierten

Harze mit Natriumdithionit zu den entsprechenden Aminoverbindungen nach:

$$(R\text{-}NO_2)_n \xrightarrow{Na_2S_2O_4,\ NH_3} (R\text{-}NH_2)_n$$

Die vernetzten Harze liessen sich nicht reduzieren. Die unvernetzten Harze wurden zur Reduktion in einer alkalischen, wässrigen Lösung von Natriumdithionit mehrere Tage erhitzt. Es entstand eine tiefschwarze Lösung , aus der nach dem Neutralisieren ein dunkeles, fast schwarzes Harz langsam ausfiel, das abfiltriert und gewaschen werden konnte. Dies gelang aber nur bei dem Harz mit einer spez. Viskosität von 0,093. Die niedriger viskosen Harze waren nach der Reduktion so fein dispers, dass sie nicht abfiltriert und die Untersuchungen daher nicht weiter geführt werden konnten. Das ausgefallene Harz, das in Wasser stark quellbar war, wurde zur Entfernung des bei der Reduktion entstandenen, anhaftenden Schwefels mit Schwefelkohlenstoff längere Zeit extrahiert. Die Tabelle gibt den Stickstoffgehalt der Harze nach der Reduktion wieder. Ein Vergleich mit dem Stickstoffgehalt der Harze vor der Reduktion ergibt fast übereinstimmende Werte. Das war zunächst überraschend und nicht ganz erklärlich, denn die Harze besassen nach der Behandlung mit Dithionitlösung eine andere Farbe und andere Eigenschaften, so dass eine Reduktion stattgefunden haben musste. Eine Erklärung gibt die obige Annahme, dass die nitrierten Harze Salpetersäure sehr fest gebunden enthalten. Durch die Reduktion wird die absorbierte Säure entfernt. Die Harze enthalten dann unter der Voraussetzung, dass alle Nitrogruppen reduziert wurden, im Durchschnitt ca. 1,3 Aminogruppen pro Monomereneinheit.

Ein Beweis für die oben aufgestellte Behauptung, dass zumindestens der grösste Teil der im Harz enthaltenden Nitrogruppen reduziert wurde, konnte durch Diazotierung und weitere Umsetzung der gebildeten Aminogruppen erbracht werden. Zur Diazotierung, die nach folgender Gleichung verläuft:

$$(R\text{-}NH_2)_n + n\ HONO + n\ HCl \rightarrow \left[(R\text{-}N{\equiv}N)^+Cl^-\right]_n + 2\ n\ H_2O$$

wurden die Harze in verdünnter Salzsäure mit einer konz.

Natriumnitrit-Lösung behandelt. Das diazotierte Harz wurde abgesaugt und mit verdünnter Säure mehrmals gewaschen. Dieses diazotierte Harz kuppelte mit ß-Naphthol-3.6-disulfonsäure zu einer tief rot gefärbten Verbindung, die in Wasser vollkommen löslich war und daher nicht weiter untersucht werden konnte. Ein anderer Teil des diazotierten Harzes wurde mit Schwefelsäure nach der Gleichung:

$$\left[(R\text{-}N\text{-}N)^{+}Cl^{-}\right]_{n} + n\ H_2O \longrightarrow (R\text{-}OH)_n + n\ N_2 + n\ HCl$$

verkocht. Es resultierte ein dunkel gefärbtes Harz mit einem Stickstoffgehalt von 4,3 %. Daraus ergibt sich, dass bei vollständiger Reduktion 71 % der Aminogruppen des Harzes diazotiert und zur entsprechenden Hydroxyverbindung verseift wurden. Leider lässt sich damit nichts über die Vollständigkeit der Reduktion aussagen, ausser dass mindestens 70 % der Nitrogruppen des Harzes reduziert wurden. Eine endgültige Klärung wäre erst möglich, wenn es gelänge, die bei der Nitrierung adsorbierte Salpetersäure zu entfernen.

Über die Ursachen dieser starken Adsorption können nur Vermutungen angestellt werden. Es ist bekannt (74), dass Polynitroverbindungen mit Säuren und anderen Substanzen sehr feste Molekülkomplexe eingehen. Ob solche Komplexe bei den in dieser Arbeit hergestellten Nitroverbindungen ebenfalls vorliegen, konnte nicht geklärt werden.

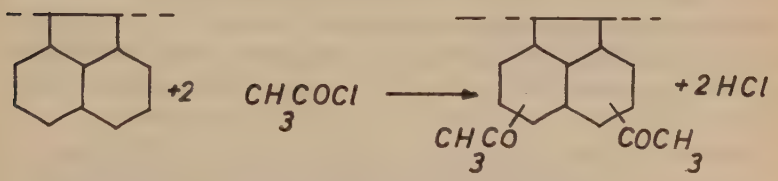
23. Acetylierung der unvernetzten und vernetzten Harze.

Die Acetylierung polymerer aromatischer Verbindungen ist von Blanchette (59) am Polystyrol untersucht worden. Er erhielt durch Umsetzung von Polystyrol mit Acetylchlorid in Gegenwart von Friedel-Kraft-Katalysatoren Harze, in denen 80 % der Monomereneinheiten einfach acetyliert waren. Vernetzte Harze wurden nicht untersucht.

Acetylderivate des Acenaphthens wurden von Richter (42)

hergestellt. Ihre Synthese gelang durch Umsetzung von Acenaphthen mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid in Gegenwart von Friedel-Kraft-Katalysatoren. Zunächst wurde angenommen, dass die Substitution am Acenaphthenkern in 4.5- oder 5.6-Stellung erfolgt, von Richter wurde später nachgewiesen, dass vorwiegend 3.6-Diacetylderivate erhalten werden.

In Anlehnung an diese Untersuchungen wurden die Acetylderivate der Polyacenaphthylenharze nach der Gleichung:



hergestellt. Als Ausgangsmaterial dienten ein Polyacenaphthylen mit einer spez. Viskosität von 0,093 und ein mit 12,4 % DVB(80) vernetztes Harz. Zur Acetylierung wurde das unvernetzte Harz in Schwefelkohlenstoff gelöst, etwa die doppelte Menge wasserfreies Aluminiumtrichlorid zugegeben und ein Überschuss Acetanhydrid oder Acetylchlorid unter starkem Rühren zugetropft. Das acetylierte Polymere, das in Schwefelkonlenstoff unlöslich ist, fiel während der Reaktion aus. Nach dem Zutropfen des Acetylierungsmittels wurde einige Zeit erwärmt, der Schwefelkohlenstoff im Vakuum abdestilliert und das Reaktionsprodukt in viel kaltem Wasser digeriert. Das dunkel gefärbte Rohprodukt wurde zur Reinigung aus Benzol-Methanol umgefällt. Das acetylierte Polyacenaphthylen ist eine staubfeine, leicht gelb gefärbte Verbindung, die sich elektrisch ausserordentlich leicht auflädt. Es wird von Wasser schlecht benetzt. Dies erfolgt erst nach längerer Zeit, und dann quellen die Harze in Wasser beträchtlich.

Die vernetzten Harze sind in Schwefelkohlenstoff unlöslich aber gut quellbar. Zur Acetylierung wurden sie daher zerkleinert, gesiebt und in Schwefelkohlenstoff gequollen. Anschliessend wurden sie mit einem grossen Überschuss Acetyl-

chlorid versetzt,und unter Rühren wurde portionsweise wasserfreies Aluminiumtrichlorid zugegeben. Das Gemisch wurde längere Zeit erwärmt und danach in Wasser eingetragen. Die vernetzten Harze konnten nicht umgefällt werden. Zur Reinigung wurden sie daher mehrere Male mit Wasser vorsichtig erwärmt und mit Methanol gewaschen. Die vernetzten acetylierten Harze sind dunkel gefärbte und in Wasser nur wenig quellbare Verbindungen.

Die quantitative Untersuchung der Harze erfolgte durch C,H-Analyse. Aus den Analysenwerten wurden die im Durchschnitt pro Monomereneinheit eingeführten Acetylgruppen berechnet. In der Tabelle 8 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusam-

Tabelle 8: Acetylierung und nachträgliche Oximierung von vernetzten und unvernetzten Polyacenaphthylenharzen. Versuch 1 - 5 unvernetztes Harz, 6-7 mit 12,4% DVB vernetztes Harz.

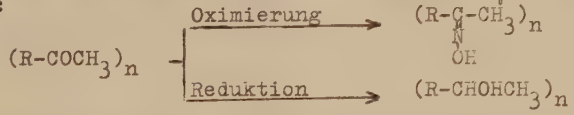
Versuch	Zusammensetzung nach der Acetylierung		CH_3CO-Gruppen/ Monomereneinheit	N-Gehalt nach der Oximierung
	%C	%H		%N
1	94,34	5,58	-	-
2	85,51	5,23	1,25	-
3	85,31	5,27	1,25	-
4	84,86	5,36	1,30	6,73
5	84,82	5,32	1,30	6,69
6	86,43	5,71	1,15	6,18
7	84,02	5,52	1,30	-

mengestellt. Im Versuch 1 erfolgte die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid. Die Analyse ergibt, dass so gut wie keine Acetylierung des Harzes erreicht wurde. Reines Acenaphthylen enthält 94,7 % C und 5,26 % H. Dieses Ergebnis deutete sich schon bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes an, das in Wasser fast keine Quellung zeigte im Gegensatz zu den anderen

mit Acetylchlorid erhaltenen Reaktionsprodukten. Durch Acetylchlorid wurden, wie die Versuche 2 und 3 zeigen, 1,25 Acetylgruppen pro Acenaphthylenkern im Durchschnitt eingeführt. Die geringfügig bessere Ausbeute in den Versuchen 4 und 5 wurde durch einen grösseren Überschuss Acetylchlorid und längeres Erwärmen erreicht. Die vernetzten Harze wurden etwa im gleichen Ausmass acetyliert. Die Acetylderivate besassen somit im Durchschnitt eine Acetylgruppe pro Monomereneinheit, und nur ein Drittel der Monomereneinheiten war zweifach substituiert. Bei der im nächsten Abschnitt beschriebenen Propionylierung wurde gefunden, dass durch wiederholte Propionylierung der Harze mehr als zwei Propionylgruppen pro Monomereneinheit eingeführt werden konnten. Es ist also anzunehmen, dass auch eine höhere Acetylierung durch Wiederholung der Reaktion erreicht werden kann. Da diese Harze aber kein besonderes Interesse besitzen, wurde diese Umsetzung nicht weiter untersucht.

231. Derivate der acetylierten Harze.

Die acetylierten Polyacenaphthylenharze enthalten eine reaktionsfähige Ketogruppe, die oximiert oder reduziert werden kann:



Die Oximierung der acetylierten Harze gelang ausserordentlich leicht. Die Harze wurden in Äthanol suspendiert und mehrere Tage mit einem grossen Überschuss Hydroxylaminhydrochlorid und wasserfreiem Natriumacetat am Rückfluss erhitzt. Anschliessend wurden die Harze abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Die unvernetzten Harze konnten aus Dioxan-Methanol umgefällt werden. Sie sind hell gelb gefärbt und quellen in

Wasser beträchtlich. Die vernetzten Harze waren dunkler gefärbt und quollen in Wasser wesentlich weniger. Die quantitative Bestimmung der Umsetzung erfolgte durch Stickstoffbestimmung der Harze. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der Tabelle 8 aufgetragen. Danach enthalten die unvernetzten Harze 6,7 % Stickstoff. Das entspricht dem Stickstoffgehalt eines Polyacenaphthylenharzes , das pro Monomereneinheit eine oximierte Acetylgruppe enthält. Da die oximierten Harze aber 1,3 Acetylgruppen pro Monomereneinheit besitzen, erfolgte also die Oximierung in einer Ausbeute von etwa 80 %. Die vernetzten Harze setzten sich etwas schlechter um.

Mit Lithiumaluminiumhydrid liessen sich die Ketogruppen zu Hydroxylgruppen reduzieren. Dazu wurde das Harz in wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und eine Aufschlemmung von Lithiumaluminiumhydrid in wasserfreiem Dioxan unter kräftigem Rühren zugegeben. Nach zwei Stunden wurde das Reaktionsgemisch in verdünnte Salzsäure eingegossen. Nach Auflösung des Aluminiumhydroxyds konnte das ausgefallene Harz abgesaugt werden. Die Reinigung des Harzes war ausserordentlich schwierig, da es in Wasser sehr stark quoll und in Äthanol teilweise löslich war. Die C.H-Analyse ergab, dass die Ketogruppen vollständig reduziert worden waren.

1,3 Ketogruppen/Monomereneinheit: berech. C=84,71,H=5,36
gefund. C=84,82,H=5,32

1,3 Hydroxylgruppen/Monomere. : berech. C=83,70,H=6,21
gefund. C=83,71,H=6,31

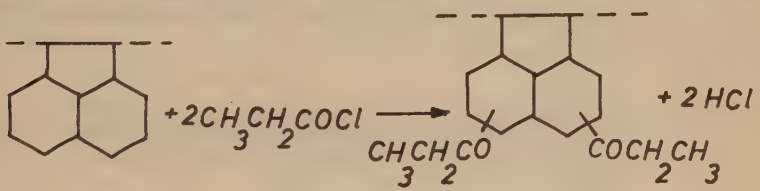
Die Reduktion der vernetzten Harze gelang nicht.

24 . Propionylierung der vernetzten und unvernetzten Harze.

Die Propionylierung aromatischer polymerer Verbindungen wurde von Stamberg (24) am Polystyrol untersucht. Als Ausgangsprodukte dienten Polystyrol und ein mit wenig Divinylbenzol vernetztes unlösliches Polystyrol. Die Propionylierung gelang

mit Propionylchlorid und Friedel-Kraft-Katalysatoren. Über den Verlauf des Umsatzes wurden beim Polystyrol keine Angaben gemacht, beim vernetzten Harz wurden je nach den Versuchsbedingungen 0,7 bis 1 Propionylgruppe pro Monomereneinheit eingeführt.

Propionylderivate des Acenaphthens sind bisher nicht bekannt. Sie sind aber sicher analog den Acetylderivaten darstellbar. Die Propionylderivate der Polyacenaphthylenharze wurden in ähnlicher Weise wie die Polyacetylacenaphthylenharze nach der Gleichung :



hergestellt. Die unvernetzten Harze mit einer spez. Viskosität von 0,093 wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst, ein Überschuss Aluminiumtrichlorid zugegeben und etwa die gleiche Menge Propionylchlorid unter Rühren zugetropft. Das propionylierte Harz war in Schwefelkohlenstoff nicht mehr löslich und fiel daher während der Reaktion aus. Nachdem die Reaktionsmischung einige Zeit erwärmt worden war, wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert,das erhaltene Produkt einige Zeit in Wasser digeriert und abfiltriert. Das trockne gelb gefärbte Harz wurde zur Reinigung aus Benzol-Methanol umgefällt.

Die mit 12,4 % DVB(80) vernetzten Harze, die in Schwefelkohlenstoff unlöslich sind, wurden zur Propionylierung zerkleinert,durch Sieben auf eine einheitliche Korngrösse von 0,2 bis 0,5 mm gebracht und in Schwefelkohlenstoff gequollen. Die gequollenen Harze wurden mit einem Überschuss Aluminiumtrichlorid vermischt und soviel Propionylchlorid zugegeben, dass sich der Ansatz gut rühren liess. Es wurde einige Zeit am Rückfluss unter Rühren erhitzt und anschliessend in viel Wasser eingetragen. Es resultierten dunkel braun gefärbte

Harze, die in Wasser nur wenig quellbar waren.

Die quantitative Bestimmung ergab, auch bei der Propionylierung wurden ähnlich wie bei der Acetylierung nur ca. 1 Propionylgruppe pro Monomereneinheit eingeführt. Um Disubstitutionsprodukte der Polyacenaphthylenharze zu erhalten, wurde daher die Propionylierung wiederholt. Die Propionylderivate der vernetzten und unvernetzten Harze sind in Schwefelkohlenstoff unlöslich,daher wurden die gut getrockneten, einfach propionylierten Harze mit wasserfreiem Aluminiumtrichlorid gut vermischt und mit einem grossen Überschuss Propionylchlorid längere Zeit erwärmt. Die Reinigung erfolgte wie schon beschrieben. Auf diese Weise konnte eine stärkere Propionylierung erreicht werden.

Tabelle 9. Propionylierung, Nitrosierung und Oximierung von vernetzten und unvernetzten Acenaphthylenharzen. Versuch1-4 unvernetztes, Versuch 5-6 vernetztes Harz.

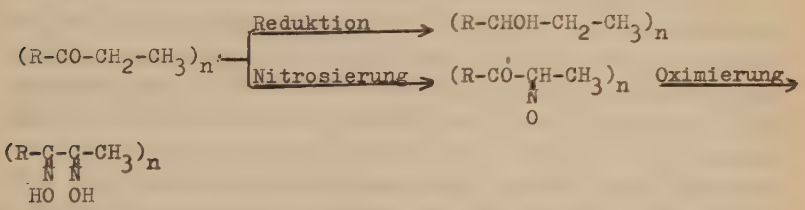
Versuch	Zusammensetz. nach der Propionylierung		Propionylgr./Monom.-Einheit	N-Geh. nach der Nitrosierung %N	Ums. in Gew.-%	N-Geh. nach der Oximierung %N	Ums. in Gew.-%
1	85,70	5,85	1,15	4,48	70,0	9,14	71,6
2	85,36	5,88	1,16	-		-	
3	83,90	5,84	1,55	2,71	35,9	7,15	46,0
4	83,00	5,99	1,71	-		-	
5	85,44	6,01	1,15	-		-	
6	79,89	5,90	2,24	1,70	18,5	4,22	21,0

In der Tabelle 9 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zusammengestellt ebenso die Ergebnisse der später beschriebenen Nitrosierung und Oximierung. In den Versuchen 1,2 und 5 wurden die Harze einfach propionyliert. Aus den C,H-Analysen wurde berechnet, dass im Durchschnitt pro Monomereneinheit

1,15 Propionylgruppen eingeführt wurden. Nacn Wiederholung der oben beschriebenen Propionylierung sind, wie aus der Tabelle ersichtlich ist (Versuch 3,4 und 6), in den Harzen im Durchschnitt 1,55 bis 2,25 Propionylgruppen pro Monomereneinheit enthalten. Durch die wiederholte Propionylierung konnte also die Substitution verstärkt werden. In den Versuchen 3 und 4 wurden die Ansätze 2 bzw. 4 Stunden, im Versuch 6 8 Stunden erhitzt. Im Versuch 6 konnten unter diesen Bedingungen sogar mehr als zwei Substituenten pro Acenaphthylenkern eingeführt werden. Nach den Versuchen bei der Sulfonierung ist das nicht überraschend, auch dort konnten unter extremen Bedingungen mehr als zwei Substituenten pro Kern eingeführt werden.

241 . Derivate der propionylierten Harze.

Die propionylierten Acenaphthylenharze besitzen in der Seitenkette zwei reaktionsfähige Gruppen. Die Ketogruppe kann reduziert oder oximiert werden, und die der Ketogruppe benachbarte Methylengruppe kann mit salpetriger Säure unter Bildung einer Isonitrosogruppe umgesetzt werden:



Die Nitrosierung und Oximierung wurden von Stamberg (24) am Polystyrol untersucht. In Anlehnung an diese Versuche wurde die Nitrosierung der propionylierten Acenaphthylenharze zuerst in Dioxan-Salzsäure mit Äthylnitrit versucht. Mit dieser Methode wurden aber nur schlechte Umsetzungen erreicht . Statt Äthylnitrit wurde daher Butylnitrit verwendet, das im Gegensatz zum gasförmigen Äthylnitrit flüssig ist und besser do-

siert werden kann. Zur Nitrosierung wurden die Harze in Dioxan gelöst und gleichzeitig trockene Salzsäure und ein kleiner Überschuss Butylnitrit, das durch Umsetzung von Butylalkohol mit salpetriger Säure erhalten erhalten wurde(60), unter Rühren langsam zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurden die nitrosierten Harze in Wasser ausgefällt, abfiltriert und zur Reinigung aus Dioxan-Methanol umgefällt. Es resultierten braun gefärbte Harze, die in Wasser unlöslich aber gut quellbar waren. Das vernetzte Harz wurde zur Nitrosierung in Dioxan suspendiert. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Harz abfiltriert und mehrere Male mit Wasser und Methanol gewaschen. Es war in allen Lösungsmitteln unlöslich und in Wasser nur sehr wenig quellbar.

In der Tabelle 9 sind die Stickstoffgehalte der Harze nach der Nitrosierung angegeben. Sie fallen mit steigender Propionylierung der Harze. Ein Vergleich mit den theoretisch berechneten Werten ergibt, dass im Versuch 1 ein 70%iger, im Versuch 3 ein 36%iger und im Versuch 6 ein 18%iger Umsatz erreicht wurde. Mit steigender Propionylierung wird der Umsatz also wesentlich schlechter. Ähnliches wurde auch bei der Nitrosierung der propionylierten Styrolharze festgestellt.

Eine Wiederholung der Nitrosierung war nicht möglich, da die Isonitrosogruppen durch überschüssiges Butylnitrit unter Umständen wieder abgespalten werden(61). Zur Klärung der Frage, ob dies auch bei den polymeren Isonitrosoverbindungen der Fall ist, wurde das nitrosierte Harz von Versuch 1 mit überschüssigem Butylnitrit in Dioxan erhitzt. Dannach fiel der Stickstoffgehalt des Harzes von 4,48 auf 4,07 %. Es trat also nur eine sehr geringfügige Abspaltung ein. Durch Erhitzen mit verdünnter Säure liess sich die Isonitrosogruppe ebenfalls nicht abspalten.

Es wurde weiter der Versuch unternommen, die polymere Isonitrosoketoverbindung mit Lithiumaluminiumhydrid zur Aminoalkoholverbindung zu reduzieren. Nach der Reduktion in Tetrahydrofuran resultierte ein in Alkohol lösliches, sehr stark in Wasser quellbares Produkt. Die Änderung der Eigenschaften des Harzes beweist, dass eine Reduktion stattgefunden haben

muss. Durch die Analyse konnte aber nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob beide Gruppen vollständig reduziert wurden.

Die Oximierung der nitrosierten Harze gelang sehr einfach. Die Harze wurden in Äthanol suspendiert und mehrere Tage mit Hydroxylaminhydrochlorid und wasserfreiem Natriumacetet erwärmt. Die resultierenden, Dioximgruppen enthaltenden Harze wurden mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Dioxan Methanol umgefällt. Die Harze waren braun gefärbt und nahmen bei Quellung in Wasser bis zu 100 % ihres Gewichts Wasser auf. Die vernetzten Harze konnten nicht umgefällt werden. Sie waren dunkler gefärbt als die unvernetzten Harze und quollen nur wenig in Wasser.

Aus der Tabelle 9 ergibt sich, dass beim Versuch 1 ein 70-%iger, bei Versuch 3 ein 46,oiger und bei Versuch 6 ein 22,oiger Umsatz erreicht wurde. Also auch bei der Oximierung hat eine stärkere Propionylierung eine Verschlechterung des Umsatzes zur Folge. Durch wiederholte Oximierung konnte die Ausbeute nicht verbessert werden.

25 . Jodierung der unvernetzten Harze.

Die Halogenierung polymerer Produkte ist von verschiedenen Autoren untersucht worden(62). In letzter Zeit wurde von Braun (18) ein sehr reaktionsfähiges Polyjodstyrol hergestellt, in dem 90 % der Monomereneinheiten einfach jodiert waren. Mit Butyllithium reagierte diese polymere Jodverbindung zu einer lithiumorganischen Verbindung weiter, aus der verschiedene Derivate des Polystyrols hergestellt werden konnten.

Vom Acenaphthen sind Mono- und Dihalogenverbindungen bekannt (46). Die direkte Jodierung der Polyacenaphthylenharze gelang verhältnismässig einfach mit Jod und Jodsäure. Die Reaktion verlief in Gegenwart von etwas Schwefelsäure als Katalysator nach folgender Gleichung:

$$5\ (R)_n + 2\ n\ J_2 + n\ HJO_3 \longrightarrow 5\ (RJ)_n + 3\ n\ H_2O$$

Zur Herstellung dieser Verbindung wurde ein Polyacenaphthylenharz mit einer spez. Viskosität von 0,093 in Nitrobenzol gelöst und mit einem Überschuss Jod und Jodsäure in Gegenwart von Schwefelsäure mehrere Tage erwärmt. Das jodierte Polymere wurde in Methanol ausgefällt und aus Tetrahydrofuran Methanol umgefällt. Es resultierte ein gelbes Pulver, das nur in Tetrahydrofuran nicht dagegen in Benzol löslich war. Der Jodgehalt betrug nach dreitägigem Erhitzen 38,8 %, nach viertägigem Kochen 43,33 %. Der Jodgehalt des Harzes müsste bei vollständiger Monosubstitution jedes Acenaphthylenkerns 45,6% betragen. Danach sind im Durchschnitt beim ersten Harz 74,9 und beim zweiten Harz 92 % der Acenaphthylenkerne monosubstituiert worden. Durch längeres Erhitzen und durch höhere Reaktionstemperaturen konnte der Jodgehalt der Harze nicht weiter erhöht werden. Es ergibt sich also, dass die Jodierung des Polyacenaphthylens mit einer ähnlichen Ausbeute verläuft wie die des Polystyrols, dass aber eine Disubstitution des Harzes nicht erreicht werden konnte.

251 . Derivate der jodierten Harze.

Es war zu erwarten, dass sich die jodierten Polyacenaphthylenharze mit Lithium zu den entsprechenden metallorganischen Verbindungen umsetzen würden, wie das bereits von Braun(18) beim jodierten Polystyrol gefunden wurde. Nach Braun war die Metallierung nur in benzolischer Lösung möglich. Die jodierten Polyacenaphthylenharze waren aber nicht mehr in Benzol sondern nur noch in Tetrahydrofuran löslich. Vorversuche ergaben indessen, dass die Metallierung mit Butyllithium auch in Tetrahydrofuran möglich ist, und dass sich die jodierten Harze nach folgender Gleichung umsetzten:

$$(R\text{-}J)_n + n\ C_4H_9\text{-}Li \longrightarrow (R\text{-}Li)_n + n\ C_4H_9\text{-}J$$

Voraussetzung war, dass das Butyllithium, das durch Re-

aktion von Butylchlorid mit Lithium in wasserfreiem Benzol erhalten wurde (64), in einer konzentrierten Lösung im Überschuss vorgelegt wurde, und dass das in Tetrahydrofuran gelöste Polyjodacenaphthylen unter starkem Rühren und Feuchtigkeitsausschluss langsam zugetropft wurde. Die Lösung verfärbte sich dabei dunkelbraun und wurde trübe. Das Reaktionsprodukt war in der Tetrahydrofuran-Benzol-Lösung nicht löslich.

Durch anschliessendes Eingiessen der metallierten Verbindung in Methanol konnte das dabei durch Hydrolyse entstandene Polyacenaphthylen in einer quantitativ der eingesetzten Polyjodacenaphthylenmenge entsprechenden Ausbeute wieder erhalten werden. Das so regenerierte Polymere war ohne Rückstand in Benzol löslich, und Jod konnte nicht mehr nachgewiesen werden.

Die polymere lithiumorganische Verbindung war ausserordentlich reaktionsfähig und setzte sich mit Aldehyden und Ketonen zu den entsprechenden Carbinolen um. Zum Beispiel reagierte es mit Benzaldehyd nach der Gleichung:

$$(R\text{-}Li)_n + n\ Ph\text{-}CHO + n\ H_2O \rightarrow (R\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}\text{-}Ph)_n + n\ LiOH$$

Diese Verbindung wurde auf folgende Weise erhalten. Zu der frisch bereiteten Polylithiumverbindung in Benzol-Tetrahydrofuran wurde ein grosser Überschuss Benzaldehyd gegeben. Nach einiger Zeit wurde in Äther eingegossen, mit Methanol digeriert und mit Wasser gewaschen. Es entstand ein wasserunlösliches Produkt, das leicht gelb gefärbt war. Die C,H-Analyse ergab, dass ein fast quantitativer Umsatz erfolgt war.

In einem weiteren Versuch wurde das Polylithiumacenaphthylen mit Michlers Keton nach folgender Gleichung umgesetzt:

$$(RLi)_n + n\ M.\text{-}Keton + n\ H_2O \rightarrow \left[(H_3C)_2N\text{-}Ph\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{C}}\text{-}Ph\text{-}N(CH_3)_2\right]_n + nLiOH$$

Dazu wurde zu der frisch hergestellten Polylithiumacenaphthylenlösung ein grosser Überschuss Michlers Keton, das in heissem Benzol suspendiert war, zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde einige Zeit erwärmt und anschliessend in Methanol ausgefällt. Es war zunächst hellgelb gefärbt wie die meisten Polyacenaphthylenderivate. Beim Absaugen und Waschen verfärbte es sich oberflächlich grün unter Bildung eines Farbstoffes vom Malachitgrün-Typus. Wie diese verfärbte sich das Harz in verdünnter Säure blau und in konzentrierter Säure tief rot. Eine Stickstoffanalyse ergab, dass bei dieser Reaktion nur ein 65%iger Umsatz erreicht wurde. Das kann darauf zurückgeführt werden, dass durch die Zugabe des Ketons in Benzol ein Teil der Lithiumverbindung ausgefällt wurde, und dass dadurch keine vollständige Reaktion mehr erfolgen konnte. Andererseits kann man aber auch annehmen, dass aus räumlichen Gründen kein vollständiger Umsatz der grossen Ketonmoleküle mit der Polylithiumverbindung erreicht werden konnte.

26 . Zusammenfassung der Substitutionsmöglichkeiten an Polyacenaphthylenharzen.

Die in dieser Arbeit gemachten Untersuchungen haben ergeben, dass die am niedermolekularen Acenaphthen durchgeführten Substitutionen auch an polymeren Produkten des Acenaphthylens möglich sind. Im allgemeinen werden im Durchschnitt 1 bis 1,3 Substituenten pro Monomereneinheit eingeführt. Diese Zahlenangaben sind Durchschnittswerte,aus denen nicht geschlossen werden kann, wieviele Monomereneinheiten einfach, zweifach, dreifach oder garnicht substituiert sind. Eine stärkere Substitution gelang nur unter extremen Bedingungen bei der Sulfonierung und Propionylierung der Harze. Die vernetzen und unvernetzten Harze konnten etwa gleich gut substituiert werden, nur die Jodierung gelang bei den vernetzten Harzen nicht.

Durch Schwefelsäure wurden im Durchschnitt 1,3, durch

Chlorsulfonsäure bis zu 2,2 Sulfonsäuregruppen pro Monomereneinheit eingeführt. Durch Nitriersäure wurden 1,3 Nitrogruppen pro Acenaphthylenkern eingeführt. Die Nitrogruppen konnten reduziert und teilweise diazotiert, mit R-Säure gekuppelt und verkocht werden. Nach der Acetylierung enthielten die Harze 1,3 Acetylgruppen pro Monomereneinheit. Die Ketogruppe der Seitenkette konnte reduziert und oximiert werden. Durch wiederholte Propionylierung mit Propionylchlorid nach Friedel-Kraft konnten bis zu 2,2 Propionylgruppen pro Monomereneinheit eingeführt werden. Die Seitenkette konnte nitrosiert und oximiert werden, so dass ein Harz erhalten wurde, das in der Seitenkette benachbarte Oximgruppen besass. Durch Jodierung wurde ein Harz erhalten, in dem etwa 90 % der Acenaphthylenkerne einfach jodiert waren. Das Jod konnte gegen Lithium ausgetauscht werden. Diese sehr reaktionsfähige lithiumorganische Verbindung konnte mit Aldehyden und Ketonen zu den entsprechenden Carbinolen umgesetzt werden.

3 . VERWENDUNG DER SUBSTITUIERTEN ACENAPHTHYLENHARZE ALS IONENAUSTAUSCHER UND KOMPLEXBILDNER.

Als Ionenaustauscher werden im allgemeinen unlösliche, quellbare Stoffe bezeichnet, die aus einer Elektrolytlösung positive oder negative Ionen aufnehmen und im Austausch dafür äquivalente Mengen anderer Ionen gleichen Vorzeichens an sie abgeben können(28). Austauschereigenschaften besitzen zum Beispiel die in der Natur vorkommenden Tonmineralien und Pektinsäuren. Synthetisch hergestellte Ionenaustauscher bestehen aus einem in Wasser unlöslichen aber quellbaren polymeren Grundgerüst, auch Matrix genannt, das ionisierbare funktionelle Gruppen trägt. Bei Quellung in Wasser dissoziiert die funktionelle Gruppe in eine an das polymere Grundgerüst durch covalente Bindungen gebundene Ionenart, die als Festionen bezeichnet werden, und in eine im Austauscher frei bewegliche Ionenart,

die als Gegenionen bezeichnet werden. Die funktionellen Gruppen müssen befähigt sein, die ionisierbaren Gegenionen gegen andere Ionen gleichen Vorzeichens auszutauschen. Als reaktionsfähige funktionelle Gruppen können für Kationenaustauscher zum Beispiel Sulfonsäure- oder Carboxylgruppen, für Anionenaustauscher substituierte Aminogruppen verwendet werden (28,29).

Eine weitere Möglichkeit für Ionenaustauschreaktionen besteht darin, dass die funktionellen Gruppen eine solche Struktur besitzen, dass sie mit Kationen aus der umgebenden Lösung feste Komplexe eingehen können. Auch hier handelt es sich um eine Art von Ionenaustausch, da bei der Komplexbildung Wasserstoffionen an die Lösung abgegeben werden.

Von den in dieser Arbeit hergestellten Substitutionsprodukten des Polyacenaphthylens besassen Ionenaustauscheigenschaften nur die Sulfonsäurederivate und die Oxim- und benachbarte Dioximgruppen enthaltenden Harze.

31. Untersuchung der Ionenaustauscheigenschaften der vernetzten sulfonierten Harze.

Die sulfonierten vernetzten Polyacenaphthylenharze sind stark saure Kationenaustauscher, die ihre dissoziierbaren Wasserstoffionen gegen andere Kationen nach folgender Gleichung auszutauschen vermögen:

$$(R\text{-}SO_3H)_n + n\ Me^+ \rightleftharpoons (R\text{-}SO_3Me)_n + n\ H^+$$

Die Charakterisierung der Austauscherharze und der Austauschvorgänge erfolgt am besten durch die Bestimmung

1) der Austauschkapazität. Sie ist definiert als die Anzahl der austauschfähigen Gruppen pro g trockenes Harz und wird im allgemeinen in mäq/g ausgedrückt. Naturgemäss ist sie abhängig von der pro Monomereneinheit eingeführten Anzahl funktioneller Gruppen.

2) des Quellungsvermögens in Wasser, das definiert ist als die maximale Wasseraufnahme der Harze pro g trockenes Harz.

Es wird im allgemeinen in g Wasser pro g Harz oder pro Äquivalent ausgedrückt. Es ist abhängig von der Ionenart, mit der das Harz beladen ist, von der Vernetzung der Harze und der Anzahl und Art der funktionellen Gruppen.
3) des Austauschgleichgewichts. Es ist definiert als das Gleichgewicht, das sich zwischen zwei oder mehreren Ionenarten im Harz und in der umgebenden Elektrolytlösung einstellt. Es kann graphisch durch die Austauschisothermen (65) oder physikalisch durch die Trennfaktoren, Austauschkoeffizienten oder Austauschkonstanten (66) charakterisiert werden. Das Austauschgleichgewicht ist abhängig von der Quellung der Harze, von der Art, Ladung und Hydratisierung der zu untersuchenden Ionen, von der Konzentration und Zusammensetzung der Elektrolytlösung und von der Temperatur.

Für die Charakterisierung einer Reihe mit verschiedenen Divinylbenzol-Mengen vernetzter sulfonierter Harze wurden die Kapazität, die Quellung und die Austauschgleichgewichte und Trennfaktoren für den Austausch H:Ca, H:Mg, H:Cu, H:NH_4 bestimmt.

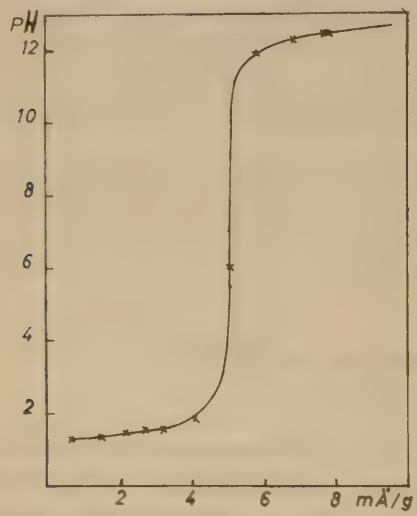
311. Bestimmung der Kapazität und Quellung.

Für die Untersuchung der Austauscheigenschaften wurden die gequollenen Harze nass gesiebt. Nur eine Siebfraktion mit 0,2 bis 0,5 mm Durchmesser wurde für die Untersuchungen verwendet und durch abwechselnde Behandlung mit Natriumchloridlösung und verdünnter Salzsäure konditioniert.

Die Gewichtskapazität oder der Festionengehalt der Harze wurde durch pH-Titration nach der "single batch"-Methode bestimmt. Etwa gleich grosse, genau abgewogene Proben der lufttrockenen, vollständig mit H-Ionen beladenen Harze wurden mit steigenden Mengen n/10 KOH in n KCl und soviel n KCl-Lösung versetzt, dass das Verhältnis Lösungsvolumen zu Harzgewicht in allen Fällen gleich war. Nach Einstellung des Gleichgewichtes wurde der pH-Wert der Lösungen mit einer Glaselektrode bestimmt und

in einem Diagramm gegen die vorgelegte Anzahl mAq KOH pro g trockenes Harz aufgetragen. Zur Bestimmung des Trockengewichts wurden die Harze mehrere Tage bei erhöhter Temperatur im Vakuum getrocknet. Bild 3 zeigt eine solche typische Titrationskurve für ein mit 18,2% DVB(80) vernetztes sulfoniertes Harz. Die Kapazität beträgt danach 5,05 mÄq/g.

Bild 3. Titrationskurve eines mit 18,2% DVB(80) vernetzten Harzes mit n/10 KOH in n/1 KCl.



Zur Bestimmung der Quellung der Harze in Wasser wurden diese mehrere Tage in Wasser gequollen, auf einem harten Filter abgepresst, eine Probe abgewogen und nach zweitägigem Trocknen im Vakuum die Gewichtsdifferenz bestimmt. Für eine Reihe Harze sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen in der Tabelle 10 zusammengestellt. In der ersten Reihe ist der nach der Benzolextraktion der Harze korrigierte Divinylbenzolgehalt angegeben. Die beiden ersten Harze mit 12,4 % Vernetzer besitzen mit 6,3 und 5,5 mäq/g eine Kapazität, die um einiges höher liegt als die der sulfonierten Polystyrolharze , die im allgemeinen eine

Kapazität von 4,8 bis 5,1 mAq/g besitzen (56,67). Die Harze waren aber infolge ihrer hohen Kapazität in Wasser stark quellbar , wie Tabelle 10 zeigt, und deshalb mechanisch nicht sehr

Tabelle 10. Wassergehalt und Kapazität sulfonierter mit verschiedenen DVB-Mengen vernetzter Harze.

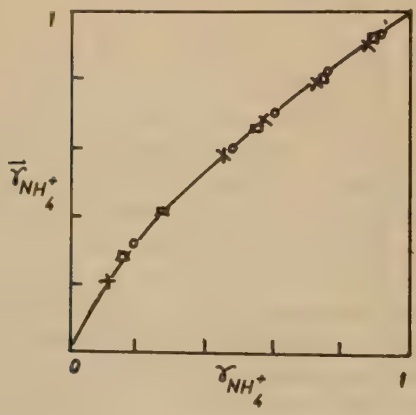
Korrigierter DVB-Gehalt	Wasseraufnahme g H_2O/ g Harz	mÄq / g Harz	g H_2O/ Äq
12,4	3,88	6,37	609
12,4	3,53	5,55	636
18,2	3,93	5,05	785
23,9	2,14	5,04	424
29,5	1,60	5,16	311

widerstandsfähig, sodass sie für die späteren Gleichgewichtsuntersuchungen nicht verwendet wurden. Die drei anderen Harze besitzen eine ähnliche Kapazität wie die Styrolaustauscherharze. Ihr Quellungsvermögen ist allerdings im Vergleich zu den Styrolharzen erheblich höher. Ein mit 16% Divinylbenzol vernetztes Dowexharz nimmt 136 g Wasser pro Aquivalent auf (67), das mit 18,2 % DVB(80) vernetzte Polyacenaphthylenharz dagegen bei annähernd gleicher Kapazität 785 g Wasser pro Äquivalent. Die stärkere Quellung der Harze auf Acenaphthylenbasis ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass das Polyacenaphthylen aus kürzeren Ketten als das Polystyrol besteht. Bei gleichem Divinylbenzolgehalt ist das Netzwerk der Acenaphthylenharze daher lockerer als das der Styrolharze. Durch längere Einwirkung von verdünnten Säuren oder Basen gingen die Harze zu einem kleinen Teil in Lösung und verloren einen geringfügigen Teil ihrer Austauschkapazität.

312 . Bestimmung der Austauschgleichgewichte für den Austausch NH_4:H, Mg:H, Ca:H, Cu:H.

Zur Charakterisierung der Austauschgleichgewichte können graphische und physikalische Methoden verwendet werden. Einen guten Überblick über die Lage des Gleichgewichts ergibt die graphische Darstellung der sogenannten Austauschisothermen(66). Sie bringt zum Ausdruck, in welcher Weise das Konzentrationsverhältnis der konkurrierenden Gegenionen im Austauscherharz von dem in der umgebenden Lösung abweicht. In den Austauschisothermen wird gewöhnlich der Äquivalentanteil $\bar{\gamma}$ einer vom Harz aus der Lösung aufgenommenen Ionenart als Funktion des in

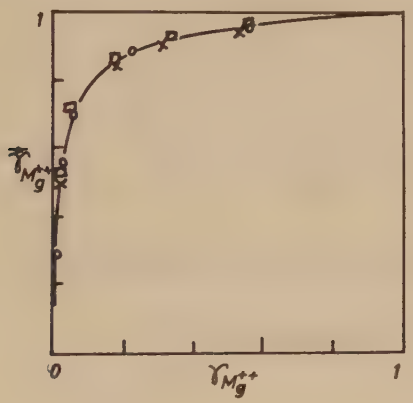
Bild 4. Austauschisotherme für den NH_4:H-Austausch.
(+) mit 18,2% DVB(80) vernetztes H.,Kapazit.:5,05
(o) " 23,9% " " " " :5,04
(□) " 29,5% " " " " :5,16



der Lösung verbliebenen Äquivalentanteils γ dieser Ionenart aufgetragen. Der Äquivalentanteil γ einer Ionenart ist definiert als Äquivalente dieser Ionenart im Harz oder in der Lösung geteilt durch die Summe der insgesamt im Harz oder in der Lösung befindlichen Äquivalente aller Ionenarten.

Für die Harze mit 18,2 , 23,9 , 29,5 % Vernetzer wurden die Austauschisothermen für die Ionenpaare NH_4:H, Mg:H, Ca:H und Cu:H bestimmt. Die Bestimmung der Äquivalentanteile der einzelnen Ionenarten im Harz und in der Lösung erfolgte nach der "single batch"-Methode. Dazu wurden verschiedene Mengen des

Bild 5 . Austauschisotherme für den Mg:H-Austausch. Zeichenerklärung siehe Bild 4.



lufttrockenen, vollständig mit H-Ionen beladenen Harzes mit 0,02 n Lösungen der zu untersuchenden Metallsalze bei Zimmertemperatur bis zur Einstellung des Gleichgewichtes stehen gelassen. Im allgemeinen war das nach mehreren Stunden erreicht, beim Kupfer nach zwei Tagen. Die Konzentrationen der Wasserstoff- und der entsprechenden Metallionen in der Lösung wurden nach der Gleichgewichtseinstellung durch Titration mit 0,02 n Säure und EDTA-Lösung ermittelt. Aus diesen Werten und der Kapazität der eingesetzten Harzmenge wurden die Äquivalentanteile der beiden Ionenarten im Harz und in der Lösung berechnet. In den Bildern 4 bis 7 sind die Austauschisothermen der drei untersuchten Austauscherharze für die oben genannten Ionenpaare abgebildet. Die Abbildungen ergeben, dass die Polyacenaphthylenaustauscherharze, wie es für stark saure Ionenaustauscher

Bild 6 . Austauschisotherme für den Ca:H-Austausch. Zeichenerklärung siehe Bild 4.

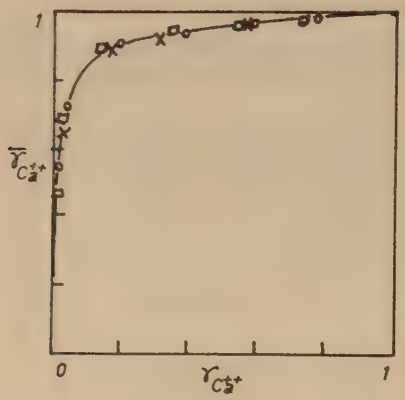
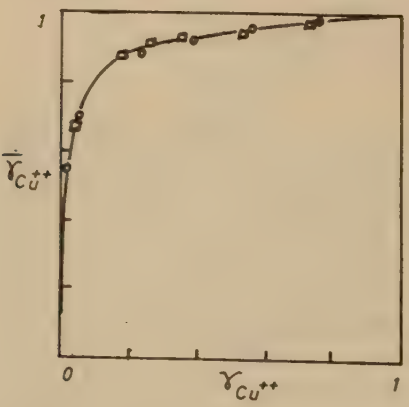


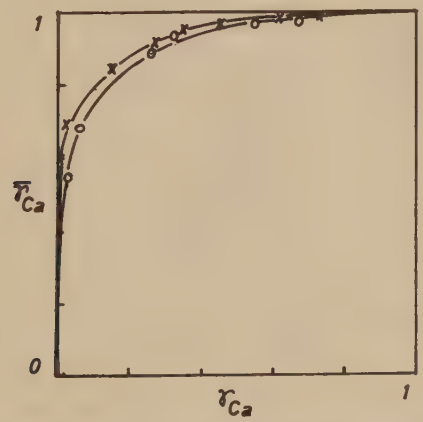
Bild 7 . Austauschisotherme für den Cu:H-Austausch. Zeichenerklärung siehe Bild 4.



zu erwarten war, eine positive Selektivität für NH_4-, Ca-, Mg-, Cu-Ionen gegenüber H-Ionen ausüben. Würden die Harze keinerlei Selektivität zeigen, so müssten alle Messwerte auf einer Diagonalen liegen. Beim NH_4:H-Austausch ist dieser Effekt nur

sehr schwach ausgeprägt, bei den zweiwertigen Ionen wesentlich stärker. Die Mehraufnahme an zweiwertigen Kationen ist in der Einstellung des Donnangleichgewichts begründet. Weiter ist aus den Abbildungen zu ersehen, dass die unterschiedliche Vernetzung der Harze fast keinen Einfluss auf die Selektivität ausübt, die Kurven für die drei verschiedenen Harze decken sich beinahe vollständig. Für die stärker vernetzten Harze ist nur eine ganz geringe Steigerung der Selektivität zu beobachten. Dagegen wurde bei den Styrolaustauscherharzen ein starker Einfluss der Vernetzung auf die Selektivität beobachtet (68). Die Selektivität eines Harzes für eine Ionenart wird umso grösser sein, je grösser die Festionenkonzentration im Harz ist. Notwendiger Weise ist die Selektivität auch von der Aussenkonzentration abhängig. Die Festionenkonzentration ist aber nur abhängig von der Kapazität und der Quellung der Harze. Bei den

Bild 8 . Austauschisothermen für den Ca:H-Austausch in 0,02 n Lösung.(o)Styrolharz, (+)Acenaphthylenharz.



Polyacenaphthylenharzen ist die Quellung in Wasser offensichtlich so gross, dass sie nur einen sehr geringfügigen Einfluss auf die Selektivität ausübt.

Es war von Interesse, die Selektivität der Styrolharze mit derjenigen der Acenaphthylenharze zu vergleichen. Deshalb wurde

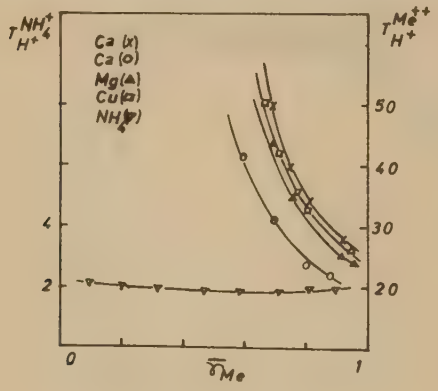
die Austauschisotherme für den Ca:H-Austausch eines Dowexharzes bestimmt, das wenig vernetzt war und eine annähernd gleiche Kapazität und Quellung besass wie das Polyacenaphthylenharz mit 18,9 % Vernetzer. Bild 8 zeigt die beiden Austauschisothermen für den Ca:H-Austausch. Es ergibt sich, dass das Polyacenaphthylenharz unter den hier durchgeführten Bedingungen eine etwas grössere Selektivität für Ca-Ionen aufweist.

Für die quantitative Bestimmung der Trennwirksamkeit eines Ionenaustauschers kann der Trennfaktor T verwendet werden (66). Er ist definiert:

$$T^{A}_{B} = \left[\frac{\bar{\gamma}_A}{\bar{\gamma}_B}\right] \Big/ \left[\frac{\gamma_A}{\gamma_B}\right]$$

Der Trennfaktor ist somit der Quotient der Mengenverhältnisse der Kationen im Austauscherharz und in der Lösung. Er ist ab-

Bild 9. Trennfaktoren für den Metall-Wasserstoffionen-Austausch in Abhängigkeit von der Beladung der Acenaphthylenharze mit den Metallionen.



hängig von der Temperatur, von der Konzentration und Art der Ionen in der Lösung und vom Beladungszustand des Harzes, der durch den Äquivalentanteil des auszutauschenden Ions im Harz gekennzeichnet ist. Ist T^{A}_{B} grösser als 1, so bedeutet dies, das der Austauscher selektiv für A gegenüber B ist, umgekehrt

ist er selektiv für B gegenüber A, wenn T kleiner als 1 ist. Aus der Definition ergibt sich, dass es für jedes Ionenpaar, das sich im Harz und in der Lösung im Gleichgewicht befindet, und für jeden Beladungszustand des Harzes, der durch den Äquivalentanteil einer der Ionenarten im Harz ausgedrückt werden kann, einen spezifischen Trennfaktor geben muss. Es ist daher zweckmässig, den Trennfaktor graphisch als Funktion des Beladungszustandes des Harzes abzubilden. Die Berechnung der Trennfaktoren erfolgte aus den Messwerten für die Austauschisothermen. Dabei musste berücksichtigt werden, dass die Berechnung der Trennfaktoren in den Bereichen, in denen die Äquivalentanteile der Ionen im Harz oder in der Lösung bei Werten unter 0,05 liegen, mit äusserst grossen Fehlern behaftet sein kann, auch wenn die Bestimmung der Äquivalentanteile auf 0,5% genau ist. Die Trennfaktoren lassen sich deshalb in den Randbereichen nur mit speziellen Methoden wie zum Beispiel mit radioaktiven Ionen bestimmen (70). Aus diesen Gründen wurden die Trennfaktoren für sehr kleine Äquivalentanteile in dieser Arbeit nicht berechnet.

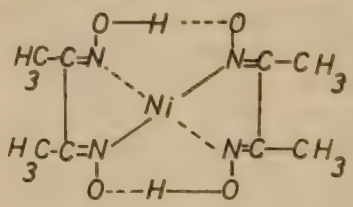
Bild 9 zeigt die Trennfaktoren für den Metall-Wasserstoff-Ionenaustausch in Abhängigkeit von der Beladung der Austauscherharze mit den entsprechenden Metallionen. Die unterste Kurve gibt die Werte der Trennfaktoren für den NH_4: H-Austausch wieder. Es ergibt sich nur eine geringe positive Selektivität der Harze für Ammoniumionen. Die Werte für die Trennfaktoren betragen für alle Beladungszustände der Harze annähernd zwei. Für Styrolharze allerdings geringerer Quellung wurden Werte von 1,5 bis 1,7 (71) gefunden. Die nächste Kurve zeigt die Trennfaktoren für den Ca:H-Austausch eines wenig vernetzten Dowex-Harzes. Die oberste Kurve zeigt die entsprechenden Trennfaktoren für den Ca:H-Austausch der Polyacenaphthylenaustauscher-Harze. Wie aus dem Vergleich der beiden Kurven zu ersehen ist, besitzen die letzteren eine etwas grössere Selektivität für Ca-Ionen als das Harz auf Polystyrolbasis. Die Kurven der Trennfaktoren für den Ca-, Cu-, Mg:H-Austausch liegen dicht nebeneinander, aber sie zeigen, dass die Affinitätsfolge, Ca Cu Mg, wie sie ganz allgemein für stark saure Kationenaus-

tauscher auf Kunststoffbasis gefunden wurde (72), auch für die sulfonierten Polyacenaphthylenharze gilt. Die höhere Affinität dieser Harze für zweiwertige Ionen im Vergleich zu derjenigen des Dowexharzes mit ähnlicher Quellbarkeit und Kapazität ist unter Umständen darauf zurückzuführen, dass ein Drittel der Acenaphthylenkerne im Austauscherharz zweifach sulfoniert ist und dadurch eine günstigere Ladungsverteilung für die Bindung von zweiwertigen Kationen vorliegt.

32 . Untersuchung der Oxim- und Dioxim-Gruppen enthaltenden Harze.

Die Oximierung der acetylierten und die Nitrosierung und Oximierung der propionylierten Polyacenaphthylenharze ergaben Oxim- und benachbarte Oximgruppen enthaltende Harze.

Das niedermolekulare Diacetyldioxim gibt mit Nickelionen in alkalischer Lösung einen unlöslichen Komplex folgender Struktur:



Es war daher zu erwarten, dass die polymeren Oxime ähnliche Komplexe mit Ni-Ionen ergeben würden. Versuche in dieser Hinsicht sind von Stamberg (24) und Gregor (12) gemacht worden. Als Ausgangssubstanzen wurden bei diesen Versuchen nitrosiertes und oximiertes Polypropionylstyrol und Polyvinyläthylketon verwendet. Die erhaltenen Harze besassen aber nur eine sehr geringe Kapazität gegenüber Nickel, die ausserdem stark von der Konzentration anderer in der Aussenlösung befindlicher Ionen abhängig war. Weiter ergab sich eine ausgeprägte Abhängigkeit der Nickelaufnahme durch die Harze vom pH-Wert der Aussenlösung, was zu erwarten war, denn eine vollständige

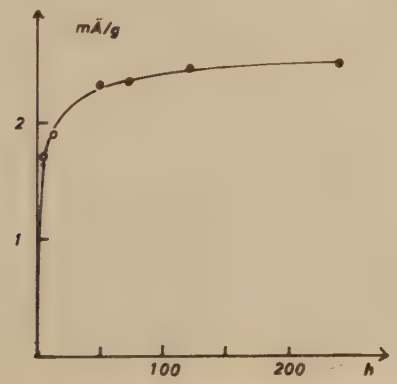
Ausfällung der Ni-Ionen mit Diacetyldioxim erfolgt erst bei pH-Werten über 7.

Zur Charakterisierung der Oximgruppen enthaltenden Harze hinsichtlich ihres Ni-Bindungsvermögens eignen sich daher am besten die Bestimmung der maximalen Ni-Aufnahme in alkalischer Lösung und die Bestimmung der Ni-Aufnahme in Abhängigkeit vom pH-Wert der Aussenlösung. Weiter ist es wichtig zu wissen, ob auch andere Kationen mit den Harzen Komplexe eingehen, und wie die Komplexbildung dieser Ionen mit den Harzen in Gegenwart anderer Ionen verläuft.

321 . Bestimmung der maximalen Nickelaufnahme.

Die Bestimmung der maximalen Ni-Aufnahme erfolgte nach der"single batch"-Methode (28). Dazu wurden Harzproben mit 0,01 m $NiCl_2$-Lösungen in Gegenwart von 0,1 m NH_4Cl und 1 % NH_3 ins Gleichgewicht gebracht. Der NH_4Cl-Zusatz war notwendig, um das in alkalischer Lösung ausfallende Nickel in Lösung zu halten. Nach der Gleichgewichtseinstellung wurde in einem aliquoten Teil der Lösung die Nickelkonzentration bestimmt und daraus die Nickelaufnahme des Harzes berechnet.

Bild 10. Zeitabhängigkeit der Ni-Aufnahme durch das Harz mit einem N-Gehalt von 9,12%. Aussenlösung: 0,01 m $NiCl_2$, 0,1 m NH_4Cl, 1% NH_3.



In Vorversuchen musste zunächst festgestellt werden, wie schnell die Ni-Ionen von den Harzen gebunden werden. Für die zeitliche Abhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung wurden mehrere gleich schwere Proben der Harze in Parallelversuchen mit der $NiCl_2$-, NH_4Cl-, NH_3-Lösung in Berührung gebracht und nach verschiedenen Zeiten in einem aliquoten Teil der Lösungen die Ni-Ionen-Konzentration bestimmt. In Bild 10 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen abgebildet. Es wurde ein unvernetztes Harz verwendet, das nach der Propionylierung, Nitrosierung und Oximierung einen Stickstoffgehalt von 9,12 % besass. Es ergibt sich aus der Abbildung, dass die Ni-Aufnahme durch das Harz zunächst sehr schnell erfolgt, der Endwert von 2,49 mäq Ni^{++} pro g Harz wird aber erst nach mehreren Tagen erreicht. Um sicher zu gehen, dass eine vollständige Gleichgewichtseinstellung erreicht wird, wurden daher die Ansätze für die Kapazitätsbestimmung und die Gleichgewichtseinstellungen bei verschiedenen pH-Werten erst nach zehn Tagen analysiert.

Die Bestimmung der maximalen Ni-Aufnahme ergab, dass die acetylierten und oximierten Harze keine Ni-Ionen aufnahmen. Bei diesen Harzen liegt daher keine für die Ni-Aufnahme günstige sterische Anordnung der Oximgruppen im Harz vor.

Die propionylierten, nitrosierten und oximierten Harze nahmen abhängig vom N-Gehalt der Harze verschiedene Ni-Mengen auf. In der Tabelle 11 sind die Charakteristika der bei den folgenden Untersuchungen verwendeten Harze und ihre maximale Aufnahmefähigkeit für Ni-Ionen zusammengestellt.

Es wurden zwei unvernetzte Harze mit einer spezifischen Viskosität von 0,095 und ein mit 12,4 % DVB(80) vernetztes Harz verwendet. Nach der Propionylierung besassen diese Harze 1,15; 1,52 und 2,25 Propionylgruppen pro Monomereneinheit. Die Nitrosierung und Oximierung verliefen, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, mit steigender Propionylierung der Harze schlechter. Beim ersten Harz wurde ein 71 %iger Umsatz, beim zweiten Harz ein 40 %iger und beim vernetzten Harz nur ein 22 %iger Umsatz erreicht. Die berechneten, in der Tabelle angegebenen N-Werte sind auf den theoretischen Fall der voll-

ständigen Nitrosierung bzw. Oximierung der in das Harz eingeführten Propionylgruppen bezogen.

Tabelle 11 . Quantitative Ergebnisse der Nitrosierung und Oximierung von 3 propionylierten Acenaphthylenharzen und ihre maximale Ni-Aufnahme.

	unvernetztes Polyacenaphthylen	unvernetztes Polyacenaphthylen	mit 10 % DVB vernetztes Harz
nach Propionylierung			
Optheor. berechnet für 2 Propionylgruppen/Kern	12,1%	12,1%	12,1 %
O_2 gefunden (aus C,H-Analyse berechnet)	8,5%	10,2%	12,9 %
Umsatz in Gew.-%	70,2%	84,4 %	107,0 %
Propionylgruppen/Kern	1,15	1,52	
nach Nitrosierung			
N berechnet	6,42%	7,56%	9,21%
N gefunden	4,48%	2,71%	1,7%
Umsatz in Gew.-%	70,0 %	35,9 %	18,5 %
nach Oximierung			
N berechnet	12,72%	15,46%	19,21%
N gefunden	9,12%	7,11%	4,29%
Umsatz in Gew.-%	71,6 %	46,0 %	21,95%
Mole Oximgruppen pro 1 kg Harz	6,5	5,1	3,1
theor. maximale Aufnahmefähigkeit für Nickel (mÄq/g)	3,25	2,55	1,50
maximal gefundene Nickel-Aufnahme (0,01m Ni-Lsg.+ 0,1m NH_4Cl +1% NH_3) in mÄq/g	2,49	1,82	0,988

Aus dem Stickstoffgehalt der Harze nach der Nitrosierung und Oximierung wurden die Anzahl Mole Oximgruppen pro kg Harz berechnet. Aus diesen Werten wurden die in der Tabelle 11 angegebenen maximalen theoretischen Kapazitäten der Harze für Ni-Ionen berechnet. Dabei wurde vorausgesetzt, dass die Ni-Ionen von den Oximgruppen der Harze in gleicher Weise gebunden werden wie vom Diacetyldioxim, und dass alle Oximgruppen der Harze an der Komplexbildung beteiligt sind. Diese theoretischen Werte, die für das erste Harz 3,25 mÄq/g, für das zweite Harz 2,55 mÄq/g und für das vernetzte Harz 1,5 mÄq/g betragen, können natürlich bei einer Beladung der Harze mit Ni-Ionen niemals erreicht werden. Es muss berücksichtigt werden, dass die Reaktionen an Hochpolymeren nur statistisch erfasst werden können. Daher ist mit Sicherheit anzunehmen, dass nur ein Teil der Oximgruppen als benachbarte Oximgruppen in einer für die Komplexbildung sterisch günstigen Lage zueinander vorliegen. Infolge der unvollständigen Nitrosierung und Oximie-

rung der Propionylgruppen sind sicherlich in den Seitenketten ausserdem Ketogruppen, Monoximgruppen und benachbarte Keto- und Oximgruppen vorhanden. Wie bereits erwähnt bilden acetylierte und oximierte Harze mit Ni-Ionen keine Komplexe, so dass man auch hier annehmen kann, dass die nicht benachbarten Oximgruppen sich nicht an der Komplexbildung beteiligen.

Die experimentell erreichbare Ni-Ionenaufnahme der Harze ist in der untersten Zeile der Tabelle 11 wiedergegeben. Danach nimmt das erste Harz 2,49 mÄq/g, das zweite 1,82 mÄq/g und das dritte vernetzte Harz 0,988 mÄq/g auf. Diese Werte wurden mit einer 0,01 m $NiCl_2$-Lösung in Gegenwart von 0,1 m NH_4Cl und 1% NH_3 erhalten. Die gleichen Werte ergaben sich auch , wenn eine 0,001 m $NiCl_2$-Lösung verwendet wurde. Ein Vergleich der gefundenen Werte mit den berechneten zeigt, dass etwa 70 % der theoretisch maximalen Ni-Aufnahme erreicht wurden. Daraus lässt sich schliessen, dass ca. 70 % Oximgruppen in den Harzen als benachbarte Dioximgruppen vorliegen und für die Komplexbildung mit den Ni-Ionen sterisch günstig angeordnet sind.

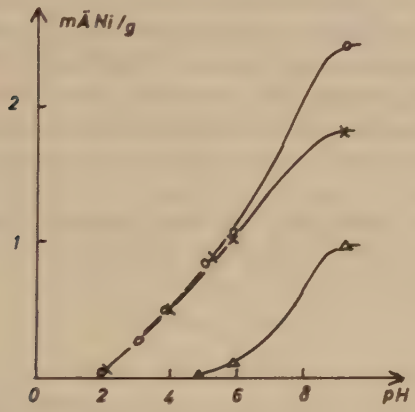
322 . Bestimmung der pH-Abhängigkeit der Nickelaufnahme durch die Harze.

Für die drei in der Tabelle 11 charakterisierten Harze wurde die pH-Abhängigkeit der Nickelaufnahme bestimmt. In alkalischer Lösung sind Ni-Ionen nur in Gegenwart von Komplexbildnern beständig, deshalb wurden die Messungen auf den pH-Bereich 2 bis 6 beschränkt. Für die Einstellung der pH-Werte wurden Kaliumbiphthalat-Pufferlösungen der Ionenstärke 0,025 bis 0,05 verwendet (73). Der Vorteil dieser Puffergemische gegenüber anderen Systemen besteht darin, dass sie als Kationen nur Kalium enthalten, das von den Harzen sicher nicht komplex gebunden wird, und dass die Phthalsäure nur ein sehr schwacher Komplexbildner ist.

Zur Bestimmung der Ni-Aufnahme wurden genau gleich schwere Harzproben abgewogen und diese mit 0,01 m $NiCl_2$-Lösungen in Biphthalatpuffer von pH 2 bis 6 ins Gleichgewicht gebracht.

Der genaue pH-Wert der Lösungen wurde mit einer Glaselektrode nach der Gleichgewichtseinstellung bestimmt. Die von den Harzen aufgenommene Ni-Mengen wurden dann wiederum aus der Anfangskonzentration der Lösungen und der Konzentration nach der Gleichgewichtseinstellung ermittelt. Bild 11 zeigt die

Bild 11 . pH-Abhängigkeit der Ni-Aufnahme durch die Harze mit einer maximalen Kapazität von 3,26(o), 2,54 (+) und 1,5 (Δ) mÄq Ni/g.



Ergebnisse dieser Untersuchungen. In Bild 11 ist die Ni-Aufnahme der Harze von pH 2 bis 6 aufgetragen sowie die Ni-Aufnahme, die in alkalischer Lösung in Gegenwart von 0,1 m NH_4Cl und 1 % NH_3 bei pH 9,2 gefunden wurde. Aus den Kurven ist ersichtlich, dass von den Harzen auch in neutralem Gebiet bereits merkliche Mengen Ni aufgenommen werden. Unter pH 2 ist die Aufnahme gleich null. Das steht in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass das Nickel aus den Harzen mit verdünnten Säuren eluiert werden konnte. Die Harze büssten dabei nichts von ihrer Kapazität ein. Sie nahmen, nachdem sie säurefrei gewaschen waren, unter den entsprechenden Bedingungen wieder die gleiche Menge Nickel auf.

323 . Komplexbildung der Oximharze mit Uranyl-, Kupfer- und Kobaltionen.

Auch andere Kationen bilden mit Oximen Komplexe, deshalb wurde die Komplexbildung der untersuchten Harze mit Uranyl-, Cu- und Co-Ionen bestimmt. Die Komplexbildung der Harze mit diesen Kationen wurde einmal in 0,01 m Lösungen in Gegenwart von 0,1 m NH_4Cl bei pH 4,3 und zum anderen in Gegenwart von 0,1 m NH_4Cl und 0,58 m NH_3 bei pH 9,2 bestimmt. Die quantitative Untersuchung der Komplexbildung erfolgte wie bei der Komplexbildung mit den Ni-Ionen. Die Tabelle 12 enthält die Ergebnisse dieser Untersuchungen, bei denen ein Harz mit einem N-Gehalt nach der Nitrosierung und Oximierung von 9,12 % verwendet wurde. Es ergibt sich, dass vom Harz bei pH 4,3 etwa

Tabelle 12 . Komplexbildung des Harzes mit einem N-Gehalt von 9,12% mit Uranyl-,Ni-,Co-,Cu-Ionen bei pH 4,3 und 9,2.

Metallsalz	Pro g Harz aufgenommene mÄq Metallionen in 0,01 m Metallsalz-Lös. 0,1 m NH_4Cl, pH:4,3	0,01 m Metallsalz-Lös., 0,1 m NH_4Cl, 1 % NH_3 , pH:9,2
Uranylacetat	1,03	-
Kupferchlorid	0,52	3,62
Kobaltchlorid	0,12	-
Nickelchlorid	0,55	2,49

doppelt soviel Uran wie Nickel aufgenommen wurde, aber die Komplexstabilität der Oximgruppen mit den Uranylionen ist nicht sehr gross, denn aus einer Uranylacetat-Biphthalat-Pufferlösung pH 5,5 wurde überhaupt kein Uran vom Harz aufgenom-

men, obwohl Biphthalat nur ein sehr schwacher Komplexbildner ist. In alkalischer Lösung wurde erwartungsgemäss kein Uran aufgenommen, weil das Uran hier als Anion vorliegt. Die Kupferaufnahme betrug bei pH 4,3 0,52 mÄq/g und lag damit in der Grössenordnung der Nickelaufnahme. Bei pH 9,2 wurden vom Harz 3,62 mÄq/ g aufgenommen. Dieser hohe Wert steht in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass Kupfer zur Komplexbildung nur 2 Oximgruppen benötigt. Die theoretisch erreichbare Kapazität des Harzes für Kupfer beträgt daher das Doppelte der Kapazität für Nickel nämlich 6,5 mÄq/g. Es wurden also nur 55% der theoretischen Kapazität des Harzes für die Komplexbildung mit Kupfer ausgenutzt. Die Kobaltaufnahme betrug bei pH 4,3 0,122. In alkalischer Lösung liegt das Kobalt als dreiwertiges Ion vor, das mit den Oximgruppen keine Komplexe bildete. Die Untersuchungen haben damit ergeben, dass vom Harz in annähernd neutraler Lösung am stärksten Uran dann Nickel und Kupfer etwa gleich stark und sehr wenig Kobalt aufgenommen werden. In alkalischer Lösung werden Kupfer und Nickel stark und Uran und Kobalt überhaupt nicht aufgenommen.Damit ergeben sich vielleicht Trennmöglichkeiten für diese Ionen.

324 . Komplexbildung der Oximharze mit Ni- und Uranyl-Ionen in Gegenwart anderer Ionen.

Zur Prüfung der Frage, ob sich die Oximgruppen enthaltenden Harze dafür eignen, Ni- und Uranyl-Ionen von anderen Ionen abzutrennen, wurde die Komplexbildung der Harze mit diesen Ionen in Gegenwart anderer Ionen untersucht. Es wurde daher die Ni-Aufnahme in Gegenwart gleicher Konzentrationen $CaCl_2$, KCl und NH_4Cl bei pH 9,2 bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen ergaben, dass die Nickelaufnahme durch diese Kationen nicht verringert wurde. Calzium wurde vom Harz nicht gebunden. Dagegen wurde bei den Harzen auf Polystyrolbasis (24) eine starke Erniedrigung der Aufnahmefähigkeit für Nickel in Gegenwart von NH_4-Ionen gefunden. Weiter zeigte sich,

dass in alkalischer Lösung durch einen ganz geringen Harzüberschuss das gesamte in Lösung befindliche Nickel komplex gebunden wird.

Die Komplexbildung der Harze mit Uranylionen in Gegenwart anderer Ionen wurde in einer Austauscherkolonne untersucht. Durch eine Austauscherkolonne mit kleinem Durchmesser, die etwa 5 g lufttrockenes Harz mit einem N-Gehalt von 9,12 % N enthielt, wurde langsam, tropfenweise eine 0,0001 m Uranylacetat-Lösung durchlaufen gelassen, die ausserdem 0,35 Mol NaCl und 0,02 Mol $MgSO_4$ pro Liter enthielt. Nachdem die gesamte vorgelegte Lösung durchgelaufen war, wurden die vom Harz komplex gebundenen Uranylionen mit verdünnter Salzsäure extrahiert und ihre Menge durch gravimetrische Bestimmung mit 8-Oxychinolin bestimmt. Die Untersuchung ergab, dass ca. 80% der vorgegebenen in der Salzlösung enthaltenen Uranmenge vom Harz gebunden wurden. Obwohl vom Harz die dreifache Menge der in der Lösung enthaltenen Uranylionen gebunden werden konnte, wurde keine stärkere Komplexbindung erreicht. Dieses Ergebniss muss darauf zurückgeführt werden, dass die Komplexbildung der Harze mit den Uranylionen nicht sehr ausgeprägt ist, und dass die Gleichgewichtseinstellung nur sehr langsam erfolgt. Wenn auch keine 100%ige Adsorption erreicht wurde, so eignet sich die Methode doch, um Uranylionen aus sehr verdünnten Lösungen anzureichern.

EXPERIMENTELLER TEIL

1) Polymerisation von Acenaphthylen in Substanz.

Beispiel: 10 g aus Äthanol umkristallisiertes Acenaphthylen wurden gut getrocknet, pulverisiert und in ein Pyrexglas gefüllt. 0,05 g Benzoylperoxyd wurden zugegeben und das Pyrexrohr unter Vakuum zugeschmolzen. In einem Wasserbad wurde das Substanzgemisch vorsichtig zum Schmelzen gebracht , mehrere Male umgeschüttelt und in einem Trockenschrank bei einer Temperatur von 100° C 30 Stunden polymerisiert. Nach dem Erkalten wurde das Pyrexrohr zerschlagen, das feste Harz mechanisch zerkleinert und in 150 ml Benzol gelöst. Die benzolische Lösung wurde tropfenweise unter starkem Rühren in 900 ml Methanol eingetragen. Es fiel eine weisse flockige Substanz aus, die abgesaugt und getrocknet wurde. Zur Reinigung wurde das Harz aus Benzol-Methanol umgefällt.
Ausbeute: 7,59 g. Das Polymere war bis 270°C unschmelzbar.

2) Polymerisation von Acenaphthylen in Lösung.

18 g aus Äthanol umkristallisiertes Acenaphthylen wurden in einem Kolben, der mit einem Rückflusskühler und einem Einleitungsrohr versehen war, in 150 ml Nitrobenzol gelöst. Die Lösung wurde in einer Eis-Kochsalz-Mischung auf -10° C abgekühlt und in Abständen viermal innerhalb 3 Stunden trockenes Bortrifluorid eingeleitet, das aus Borax und Natriumborfluorid und Schwefelsäure hergestellt wurde (75). Das Reaktiongemisch wurde unter Rühren in einen Liter Methanol eingetragen und wie unter 1 aus Benzol-Methanol umgefällt.
Ausbeute: 17,6 g. Das Polymere war bis 270°C unschmelzbar.

3) Bestimmung der spez. Viskosität der unvernetzten Harze.

Die spez. Viskosität der Polyacenaphthylenharze wurde mit einem Ostwald -Viskosimeter bei 25° C bestimmt. 100 mg des Harzes wurden genau abgewogen und in 100 ml kristallisierbarem Benzol gelöst. Das Viskosimeter befand sich während der Messung in einem Thermostaten, der genau auf 25°C eingestellt war. Die Ausflussgeschwindigkeit des reinen Lösungsmittels und der Harzlösung wurde mehrere Male sehr genau bestimmt und daraus die spezifische Viskosität nach der Gleichung $\eta_{spez.} = (t - t_o)/t_o$ berechnet.
Beispiel: Ausflussgeschw. des reinen Lösm. : 39,65 Sek.
" der Harzlösung : 43,35 "

$$\eta_{spez.} = (43,35-39,65)/39,65 = 0,093$$

4) Anreicherung von Divinylbenzol.

Eine 54%ige technische Divinylbenzol-Lösung wurde unter Zusatz von Mono-tert.-butyl-brenzcatechin als Polymerisationsinhibitor im Vakuum über eine 15 cm lange Kolonne destilliert. Nur das letzte Drittel des Destillats wurde weiter verwendet. Bei nochmaliger Destillation über die Kolonne ging die Flüssigkeit bei 5 Torr im Siedeintervall 54,5 bis 57,5° C über.

Der Gehalt der Lösung an Divinylbenzol wurde nach der Methode von Marquardt und Luce zu 80,5 und 81% bestimmt.

5) Copolymerisation von Acenaphthylen und Divinylbenzol in Substanz.

Beispiel: Versuch 3 von Tabelle 4. 13 g aus Äthanol umkristallisiertes Acenaphthylen wurden in einem Pyrexrohr mit 2,4 g 80%igem Divinylbenzol und 0,154 g Benzoylperoxyd unter Vakuum eingeschlossen. In einem siedenden Wasserbad wurde das Gemisch 30 Minuten unter häufigem Umschütteln erhitzt und anschliessend 39,5 Stunden in einem Trockenschrank bei 100° C polymerisiert.

Nach dem Erkalten wurde das Bombenrohr zerschlagen. Der Harzblock wurde mechanisch zerkleinert und gemahlen. 14 g des gesiebten Harzes(Teilchengrösse: 0,2 bis 0,5 mm Ø) wurden in einem Soxhlet zwei Tage mit Benzol extrahiert und anschliessend im Vakuumtrockenschrank drei Tage bei 70°C getrocknet.
Ausbeute: 11,495 g = 82,2 % vernetztes Copolymerisat.

6) Fraktionierte Extraktion von Copolymerisaten in Substanz.

Beispiel: Versuch 2 Tabelle 5 . 16 g wie unter 4 zerkleinertes und gesiebtes Copolymerisat wurden im Soxhlet drei Tage bis zur Gewichtskonstanz mit Methanol extrahiert und im Vakuumtrockenschrank getrocknet.
Ausbeute: 14,207 g vernetztes und unvernetztes Polymeres.

Anschliessend wurde dieses Harz zwei Tage mit siedendem Benzol wie unter 4 extrahiert und getrocknet.
Ausbeute: 13,34 g vernetztes Polymeres.

7) Quellungsvermögen der vernetzten Harze in Toluol.

Die extrahierten und gesiebten Harzproben von Versuch 4 wurden einen Tag in einem Überschuss Toluol gequollen. Jeweils ca. 1 g dieser gequollenen Proben wurde schnell zwischen hartem Filtrierpapier abgetupft, in ein Wägegläschen eingewogen und bei 20 Torr zwei Tage bei 90°C getrocknet. Das Quellungsvermögen der Harze wurde aus der Gewichtsdifferenz berechnet.

Es wurden immer zwei Parallelbestimmungen ausgeführt, die höchstens 0,5% voneinander abwichen.

8) Perlpolymerisation.

Ein Monomerengemisch, zum Beispiel 13 g Acenaphthylen, 2,8 g einer 55%igen Vivinylbenzol-Lösung und 0,160 g Benzoylperoxyd wurde auf dem Wasserbad in einem Rundkolben zum Schmelzen gebracht. In einem 500 ml-Kolben mit Rückflusskühler und Rühreinrichtung wurden 250 ml einer 1%igen wässrigen Polyvinylalkohollösung zum Sieden erhitzt. Unter gutem Rühren wurde dazu das bereits anpolymerisierte aber noch flüssige Monomerengemisch gegeben und die Rührgeschwindigkeit so eingestellt, dass die Perlengrösse etwa 0,5 mm Ø betrug. Anschliessend wurde eine Spatelspitze Talkum zugesetzt. Nach ca. einer Stunde war der kritische Punkt überschritten, die Perlen klebten dann nicht mehr zusammen. Zur Aushärtung wurde weiter 30 Stunden erhitzt und gerührt und dann unter Rühren abgekühlt. Die erhaltenen Perlen wurden abgesaugt und mit Wasser und wenig Methanol gewaschen. Ausbeute: 11,2 g.

11 g der Perlen wurden wie unter 4 mit Benzol extrahiert. Ausbeute: 8,32 g = 75,6%.

9) Sulfonierung von Polyacenaphthylen und anschliessende Vernetzung.

10 g Polyacenaphthylen wurden mit 40 ml konz. Schwefelsäure in einem 100 ml Kolben unter Feuchtigkeitsausschluss am Rückflusskühler 5 Stunden erwärmt. Es resultierte ein schwarzer zäher Brei, der mit 3 g Paraformaldehyd 2 Stunden weiter erwärmt wurde. Das Reaktionsprodukt wurde in 500 ml Wasser eingegossen und abgesaugt. Das graubraune, stark quellbare Harz ging beim Waschen mit Wasser nach und nach wieder in Lösung.

10) Sulfonierung der Copolymerisate von Acenaphthylen und Divinylbenzol.

Beispiel: Versuch 4 Tabelle 6. 23 g Copolymerisat mit einem korrigierten Divinylbenzolgehalt von 18,2 % wurden nach der Benzolextraktion 24 Stunden in Trichloräthylen gequollen, kurz abgesaugt und mit 100 ml Chlorsulfonsäure 8 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler unter Feuchtigkeitsausschluss auf 80°C erwärmt. Das erkaltete Produkt wurde in eine gekühlte Kochsalz-Lösung eingetragen, dekantiert, mit Wasser erwärmt und nach mehrmaligem Verdünnen mit Wasser abgesaugt. Zur Reinigung wurde das Harz mit Wasser extrahiert.
Ausbeute: 27 g .

11) Bestimmung der in den Harzen enthaltenen Sulfonsäuregruppen.

Genau abgewogene, sorgfältig säurefrei gewaschene, lufttrockene Harzproben von 400 bis 500 mg wurden mit 100 ml n/10 KOH in n/1 KCl unter Stickstoff in Schliffkolben 40 Stunden stehen gelassen und gelegentlich umgeschüttelt. Der Überschuss an n/10 KOH wurde mit n/10 Salzsäure zurücktitriert. Es wurden jeweils zwei Parallelbestimmungen durchgeführt. Die Messergebnisse wurden auf ein g trockenes Harz bezogen. Dazu wurde der Wassergehalt der Harze durch zweitägiges Trocknen im Vakuumtrockenschrank bei 80°C bestimmt.

12) Maximale Wasseraufnahme der sulfonierten Harze.

Mit verdünnter Salzsäure behandelte und anschliessend sorgfältig mit Wasser säurefrei gewaschene Harzproben wurden 24 Stunden in Wasser gequollen und dann zwischen hartem Filterpapier schnell abgetupft. 1 bis 1,5 g der so behandelten Harzproben wurden in Schliffgläsern abgewogen und über Phosphorpentoxyd bei 10 Torr und 80°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurden stets zwei Parallelbestimmungen ausgeführt. Die Abweichungen vom Mittelwert waren kleiner als 0,5%.

13) Nitrierung der unvernetzten und vernetzten Harze.

a) Beispiel Versuch1 Tabelle 7. 15 g Polyacenaphthylen mit einer spez. Viskosität von 0,093 wurden unter Kühlung und Rühren in 100 ml Salpetersäure (Dichte 1,54) nach und nach eingetragen. Die Temperatur stieg dabei nicht über 15°C an. Zu dem Reaktionsgemisch wurden langsam 100 ml konz. Schwefelsäure zugesetzt und anschliessend der Ansatz 3 Stunden auf 70°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch in 5 Liter Wasser eingegossen, dekantiert, abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Das braun gefärbte Harz (Ausbeute:16 g) wurde zur Entfernung der anhaftenden Salpetersäure mehrere Tage mit Wasser extrahiert und im Vakuum bei 80°C zwei Tage über KOH getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde das Harz mit Sodalösung gekocht, gewaschen und wieder getrocknet.

1 g des nitrierten Harzes wurde in 100 ml Nitrobenzol gelöst und in 300 ml Benzol:Methanol 1:3 wieder ausgefällt. Es resultierte ein schleimiger, sehr schlecht filtrierbarer Niederschlag , der mehrmals abdekantiert und dann abgesaugt wurde. Ausbeute: 0,4 g.

b) Versuch 4 Tabelle 7. 10 g mit 12,4 % 80%igem Divinylbenzol vernetztes Polyacenaphthylen mit einer Korngrösse von 0,2 bis 0,5 mm Ø wurden in Trichloräthylen gequollen, vom überschüssigen Quellungsmittel durch Abfiltrieren befreit und un-

ter Kühlung langsam in Salpetersäure (Dichte 1,54) eingetragen wie unter a beschrieben. Anschliessend wurden 100 ml konz. Schwefelsäure zugesetzt,und nach dreistündigem Erwärmen wurde der Ansatz in 3 Liter kaltes Wasser eingetragen. Die Reinigung des Harzes erfolgte wie im Versuch a. Das vernetzte Harz liess sich besser als das unvernetzte filtrieren, aber es konnte wegen seiner Unlöslichkeit nicht aus Nitrobenzol umgefällt werden. Ausbeute: 12,3 g.

14) Reduktion der nitrierten unvernetzten Harze.

Beispiel: Versuch 1 Tabelle 7. 5 g nitriertes Polyacenaphthylen wurden in 200 ml Wasser, in dem 25 g Natriumdithionit gelöst waren, und das 20 ml konz. Ammoniak enthielt, 3 Tage am Rückfluss auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die dunkle Lösung mit verd. Salzsäure genau neutralisiert. Es fiel ein sehr feiner schwarzer Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Zur Entfernung des in ihm enthaltenden Schwefels wurde er mit Schwefelkohlenstoff einen Tag im Soxhlet extrahiert.
Ausbeute: 2,4 g.

15) Diazotierung der nitrierten und reduzierten Harze.

1 g des reduzierten Harzes wurde in verdünnter Schwefelsäure suspendiert und eine konz. wässrige Lösung von 1 g Natriumnitrit langsam unter Rühren zugegeben. Nach etwa einer Stunde wurde das dunkle, sehr stark gequollene Harz abgesaugt und mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen. Ausbeute: 1 g.

16) Kuppelung der diazotierten Harze mit R-Salz.

500 mg des diazotierten Harzes wurden unter Rühren einer Lösung von 2 g R-Säure und 2 g Natriumcarbonat in 40 ml Wasser zugesetzt. Nach Stehen über Nacht war das Harz in Lösung gegangen und eine wasserlösliche tiefrot gefärbte Verbindung entstanden, die auch durch Ansäuern nicht ausgefällt werden konnte.

17) Verkochen der diazotierten Harze.

500 mg der diazotierten Verbindung wurden mit verd. Schwefelsäure auf ca. 60°C erwärmt. Es trat eine langsame Gasentwicklung ein, die nach etwa einer Stunde beendet war. Die Suspension wurde noch eine Stunde auf 90°C erwärmt, dann wurde das Harz abgesaugt und mit Wasser gewaschen.
Ausbeute: 400 mg.

18) Acetylierung der vernetzten und unvernetzten Harze.

a) Versuch 4 Tabelle 8. 3,8 g Polyacenaphthylen mit einer spez. Viskosität von 0,093 wurden in 60 ml Schwefelkohlenstoff gelöst, dazu wurden 9 g wasserfreies Aluminiumtrichlorid gegeben und unter Rühren 1o g destilliertes Acetylchlorid langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde vorsichtig erwärmt und anschliessend der Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Das trockne Reaktionsprodukt wurde mit viel Wasser versetzt, einige Zeit digeriert und auf einer Nutsche abgesaugt. Das schmutziggelbe Produkt wurde getrocknet, in Benzol:Methanol 2:1 gelöst und in Methanol wieder ausgefällt. Es resultierte eine hellgelb gefärbte Verbindung.
Ausbeute: 4,1 g.
b) Versuch 6 Tabelle 8. 7 g mit 12,4 % 80%igem Divinylbenzol vernetztes Polyacenaphthylen wurden in Schwefelkohlenstoff gequollen und mit 20 ml destilliertem Acetylchlorid vermischt. Dazu wurden unter Rühren 25 g wasserfreies Aluminiumtrichlorid gegeben. Es wurde einige Zeit am Rückflusskühler unter Feuchtigkeitsausschluss erwärmt und anschliessend die Reaktionslösung in Wasser eingegossen. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und mehrmals mit Wasser vorsichtig erwärmt. Es wurde ein braun gefärbtes Produkt erhalten. Ausbeute : 8,2 g.

19) Oximierung der acetylierten Harze.

2 g acetyliertes unvernetztes Harz wurden in einer Suspension von 3 g Hydroxylaminhydrochlorid und 5 g Natriumacetat in 80 ml Athanol zwei Tage am Rückfluss gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser digeriert und abgesaugt. Zur Reinigung wurde das trockene gelbe Harz aus Dioxan:Methanol 2:1 in Methanol umgefällt, abgesaugt und getrocknet. Ausbeute: 1,7 g.
Das vernetzte Harz wurde analog oximiert, nur entfiel hier die Umfällung aus Dioxan:Methanol.

20) Reduktion der unvernetzten acetylierten Harze.

1 g acetyliertes unvernetztes Harz wurde in 25 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und zu einer Suspension von 800 mg Lithiumaluminiumhydrid in 40 ml trockenem Dioxan zugetropft. Nach einer Stunde wurde das Reaktionsgemisch in verd. Salzsäure eingegossen und über Nacht stehen gelassen. Darauf wurde die überstehende Lösung vom Harz abdekantiert. Das sehr stark gequollene Harz konnte nicht abfiltriert werden, daher wurde das restliche Wasser im Vakuum abdestilliert, das Harz in Methanol gelöst, filtriert und das Lösungsmittel wieder im Vakuum abgezogen. Das Harz, das nun nur noch LiCl enthielt, wurde anschliessend mehrere Male mit Wasser digeriert, dekantiert und schliesslich abgesaugt.
Ausbeute: 0,08 g.

21) Propionylierung der vernetzten und unvernetzten Harze.

a) Versuch 3 Tabelle 9. 15 g Polyacenaphthylen mit einer spez. Viskosität von 0,093 wurden in 100 ml Schwefelkohlenstoff gelöst und 29 g wasserfreies Aluminiumtrichlorid zugegeben. Unter Rühren wurden zu diesem Gemisch 30 ml Propionylchlorid zugetropft. Nach zweistündigem Erwärmen wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und das Reaktionsprodukt mit viel Wasser digeriert. Es wurde abgesaugt und getrocknet. Anschliessend wurde das propionylierte Harz mit 30 g Aluminiumtrichlorid vermischt und 80 ml Propionylchlorid zugegeben. Das Gemisch wurde 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht, in Wasser eingegeben, einige Zeit digeriert und abgesaugt. Zur Reinigung wurde es in Benzol:Methanol 2:1 gelöst, in Methanol ausgefällt und getrocknet.
Ausbeute: 18,2 g.
b) Versuch 6 Tabelle 9. 10 g mit 12,4 % 80%igem Divinylbenzol vernetztes Polyacenaphthylen wurden in Schwefelkohlenstoff gequollen, mit 20 g Aluminiumtrichlorid vermischt und 20 ml Propionylchlorid unter Rühren zugetropft. Nach zweistündigem Erhitzen wurde das Reaktionsprodukt mit viel Wasser versetzt, digeriert und abgesaugt. Nach dem Trocknen wurde es wie unter a noch einmal propionyliert. Die Reinigung durch Umfällen entfiel hierbei.
Ausbeute: 11,8 g.

22) Isonitrosoverbindungen der propionylierten Harze.

a) Versuch 3 Tabelle 9. 12 g Polypropionylacenaphthylen von 21 a wurden in 200 ml Dioxan gelöst. Zu dieser Lösung wurden in einem Kolben, der mit einer Rührvorrichtung , einem Einleitungsrohr, einem Tropftrichter und einem Rückflusskühler versehen war, 10 g Butylnitrit unter gleichzeitiger Einleitung von trockner Salzsäure zugetropft. Die etwas trübe Lösung wurde einige Zeit am Rückfluss gekocht und dann in 1 Liter Wasser ausgefällt. Das resultierende Harz wurde aus Dioxan: Methanol 1:1 in Methanol ausgefällt und getrocknet.
Ausbeute: 12,3 g.
b) Versuch 6 Tabelle 9. 8 g des propionylierten vernetzten Harzes wurden in 60 ml Dioxan in der gleichen Apparatur wie in Versuch 22 a suspendiert. Zu dieser Suspension wurden unter gleichzeitiger Einleitung von trockener Salzsäure 12 g Butylnitrit zugetropft. Die Suspension wurde einige Zeit erhitzt, anschliessend das Harz abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen.
Ausbeute: 7,8 g.

23) Oximierung der nitrosierten Harze.

11 g nitrosiertes Harz von Versuch 22 a wurden in einer Suspension von 25 g Hydroxylaminhydrochlorid und 30 g wasserfreiem Natriumacetat in 500 ml Äthanol zwei Tage am Rückfluss

gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser digeriert, mit verd. Salzsäure behandelt, abgesaugt und mehrere Male mit Wasser gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde das Harz aus Dioxan:Methanol 1:1 in Methanol umgefällt.
Ausbeute: 10,5 g.
Das vernetzte Harz wurde analog oximiert, nur entfiel hier die Reinigung durch Umfällen aus Dioxan:Methanol.

24) Versuche zur Abspaltung der Isonitrosogruppe.

a) 1 g nitrosiertes Polypropionylacenaphthylen wurde in 10 ml Dioxan gelöst und mit 15 ml Butylnitrit am Rückfluss gekocht. Während der Reaktion wurde bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser ausgefällt und aus Dioxan:Methanol zur Reinigung umgefällt.
Ausbeute: 0,8 g.
b) 1 g nitrosiertes Polypropionylacenaphthylen wurde mit verd. Schwefelsäure zwei Tage am Rückfluss auf dem Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und wie unter 24 a gereinigt.
Ausbeute: 0,7 g .

25) Jodierung von Polyacenaphthylen.

5 g Polyacenaphthylen mit einer spez. Viskosität von 0,093 wurden in 150 ml Nitrobenzol gelöst. Dazu wurden 7,5 g Jod, 2,8 g Jodsäure und 15 ml Schwefelsäure gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter starkem Rühren 40 Stunden am Rückflusskühler auf 90°C erwärmt, das während der Reaktion in den Kühler sublimierende Jod wurde des öfteren durch geringe Mengen Tetrachlorkohlenstoff zurückgespült. Anschliessend wurde der Ansatz in 1 Liter Methanol, das zur Entfärbung des überschüssigen Jods etwas wässrige schwefelige Säure enthielt, unter starkem Rühren eingetragen. Das gelbliche Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und zur Reinigung in Tetrahydrofuran gelöst und in Methanol wieder ausgefällt.
Ausbeute: 7,4 g

26) Herstellung einer benzolischen Butyllithium-Lösung.

9,7 g Lithium wurden als Band in 300 ml trockenes Benzol eingepresst. Unter Stickstoff wurden dazu 45 g Butylchlorid langsam zugegeben. Der Zufluss wurde so geregelt, dass sich die Lösung durch die bei der Reaktion frei werdende Wärme nicht über 35°C erwärmte. Nach Beendigung der Zugabe wurde eine Stunde gerührt und auf 70°C erwärmt. Anschliessend wurde die Lösung durch Glaswolle unter Stickstoff in ein Vorratsgefäss filtriert. Die Bestimmung des Butyllithium-Gehaltes der Benzollösung erfolgte durch Alkoholyse einer abgemessenen Menge der Lösung in Methanol und Titration des freigesetzten Lithiumhydroxyds mit n/10 HCl. Danach enthielt die Lösung 120 mg

Butyllithium pro ml Benzol.

27) Metallierung von Polyjodacenaphthylen.

In einem Kolben mit Rückflusskühler und Magnetrührer wurden unter Stickstoff 2 g Butyllithium in Benzol aus einer Vorratsbürette vorgelegt. Im Laufe einer Stunde wurde unter kräftigem Rühren 1 g Polyjodacenaphthylen in 30 ml trockenem Tetrahydrofuran zugegeben. Die Lösung wurde eine halbe Stunde unter Rühren erwärmt. Diese so hergestellte Lösung wurde sofort für die weiteren Umsetzungen verwendet.

a) Ein Ansatz von Versuch 27 wurde in 400 ml Methanol eingegossen. Das entstandene Polyacenaphthylen fiel in weissen Flocken aus und wurde zur Reinigung aus Benzol:Methanol umgefällt.
Ausbeute: 400 mg.

28) Umsetzung von Polylithiumacenaphthylen mit Benzaldehyd.

Zu einem Ansatz von Versuch 27 wurden 7 g Benzaldehyd zugegeben. Die Lösung wurde 1 Stunde unter Rühren erwärmt und anschliessend in 300 ml Äther eingegossen. Das ausgefallene Produkt wurde mehrere Male in 100 ml Methanol digeriert, abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen.
Ausbeute: 550 mg.

29) Umsetzung von Polylithiumacenaphthylen mit Michlers Keton.

Zu einem Ansatz von Versuch 27 wurden 9 g Michlers Keton, suspendiert in 25 ml heissem Benzol, zugegeben. Der Ansatz wurde 1 Stunde am Rückfluss unter Rühren erwärmt und anschliessend in 500 ml Methanol eingegossen. Das Methanol wurde vom ausgefallenen Harz abdekantiert und mit Wasser gewaschen. Beim Abfiltrieren verfärbte sich das Harz oberflächlich grün. In verd. Schwefelsäure färbte sich das Harz blau und in konz. Salzsäure dunkelrot.
Ausbeute: 800 mg.

30) Vorbehandlung der Harze für die Bestimmung der Austauschkapazität und Austauschgleichgewichte.

a) Die für die Messungen bestimmten sulfonierten Harze wurden im gequollenen Zustand gesiebt und nur Harzpartikel mit einem Durchmesser von 0,2 bis 0,5 mm verwendet. Zur Konditionierung wurden die Harze mehrere Male mit verd. Natronlauge und verd. Salzsäure behandelt. Schliesslich wurden die Harze

solange mit verd.Salzsäure behandelt , bis keine Natriumionen mehr im Filtrat nachweisbar waren, und schliesslich mit dest. Wasser völlig säurefrei gewaschen. Die Harze wurden an der Luft getrocknet und in gut schliessenden Schlifflaschen aufbewahrt. Der Restwassergehalt der Harze wurde durch Trocknen bei 20 Torr und 80°C ermittelt. Die maximale Wasseraufnahme der Harze wurde wie bei Versuch 12 bestimmt.

b) Die für die Messungen bestimmten nitrosierten und oximierten Harze wurden mehrere Male mit verd. Salzsäure erwärmt und anschliessend mit dest. Wasser säurefrei gewaschen. Sie wurden ebenfalls an der Luft getrocknet. Die Bestimmung des Restwassergehaltes erfolgte wie unter a.

31) Bestimmung der pH-Titrationskurven der sulfonierten Harze.

Die Messungen wurden bei Raumtemperatur (20-23°C) durchgeführt. Die Aufnahme der Titrationskurven erfolgte nach der "single batch"-Methode . Es wurden genau abgewogene Harzproben mit einem Trockengewicht von ca. 300 mg in Plastikflaschen mit 0 bis 22 ml n/10 KOH in n/1 KCl und soviel n/1 KCl, dass das Endvolumen immer 25 ml betrug, ins Gleichgewicht gebracht. Der pH-Wert der Lösungen war ausnahmslos nach 24 Stunden konstant. Er wurde mit einer Hochalkaliglaselekrode (Hersteller Schott und Gen.) unter Verwendung einer Kalomelvergleichselektrode mit gesättigter Kaliumchlorid-Lösung und eines Labor-pH-Meters der Firma Hartmann und Braun bestimmt.

32) Bestimmung der Austauschgleichgewichte der sulfonierten Harze.

Die Bestimmung der Austauschgleichgewichte erfolgte nach der "single batch"-Methode in bekannter Weise. Genau abgewogene Proben der vollständig mit H-Ionen beladenen Harze, mit einer Kapazität von 0,3 bis 3 mÄq/g, wurden mit 100 ml 0,02 n wässeriger Lösungen der Metallsalze in Plastikflaschen ins Gleichgewicht gebracht. Als Anionen lagen nur Cl-Ionen vor. Das Gleichgewicht war in allen Fällen nach zwei Tagen erreicht. Die Bestimmung der H^+-Ionenkonzentration in den Lösungen erfolgte durch Titration mit n/10 Schwefelsäure. Die Konzentration der NH_4^+-Ionen wurde nach Kjeldahl bestimmt,und die Konzentration der Ca-, Mg- und Ba-Ionen wurde durch Titration mit 0,02 n EDTA-Lösung und Murexid oder Eriochrom T als Indikator ermittelt. Aus diesen Werten und aus der Kapazität der Harze wurden die Äquivalentanteile der Kationen im Harz und in der Lösung berechnet.

33) Bestimmung der Ni-Aufnahme durch die oximierten und nitrosierten Harze.

Genau abgewogene Proben der Harze von ca. 400 mg wurden in Plastikflaschen mit 100 ml einer 0,02 n Ni-Lösung, die 0,1 m

NH_4Cl und 1% NH_3 enthielt, ins Gleichgewicht gebracht. Die Einstellung des Gleichgewichtes war nach ca. 8 Tagen erreicht. In einem abfiltrierten aliquoten Teil der Lösung wurde die Ni-Konzentration durch Titration mit 0,02n EDTA-Lösung bestimmt. Aus diesen Messergebnissen und dem Trockengewicht der Harze wurde die vom Harz aufgenommene Ni-Menge berechnet und auf ein g Harz bezogen.

34) pH-Abhängigkeit der Ni-Aufnahme.

Zur Bestimmung der pH-Abhängigkeit der Ni-Aufnahme wurden 0,02 n $NiCl_2$-Lösungen in Biphthalatpuffer der Ionenstärke 0,025 bis 0,05 von pH 2, 3, 4, 5 und 6 hergestellt. Genau gleich schwere Harzproben von 400 mg wurden jeweils mit 100 ml dieser Lösungen ins Gleichgewicht gebracht, was nach 8 Tagen erreicht wurde. Der genaue pH-Wert der Lösungen wurde wie unter Versuch 33 bestimmt. In einem aliquoten, abfiltrierten Teil der Lösung wurde dann die Ni-Ionenkonzentration wie in Versuch 33 ermittelt.

35) Komplexbildung der nitrosierten und oximierten Harze mit Cu-, Co- und Uranyl-Ionen.

Die Bestimmung der Komplexbildung der Harze mit den genannten Ionen erfolgte wie im Versuch 33. Genau abgewogene Harzproben wurden mit 0,02 n Lösungen von $CuCl_2$, $CoCl_2$ und Uranylacetat in Gegenwart von 0,1 m NH_4Cl ins Gleichgewicht gebracht. Der pH-Wert dieser Lösungen betrug 4,3. Die Komplexbildung mit Cu-Ionen wurde ausserdem in 0,02 n Lösung in Gegenwart von 0,1 m NH_4Cl und 1 % NH_3 bestimmt. Der pH-Wert der Lösung betrug pH : 9,2. Die Bestimmung der Cu- und Co-Ionen erfolgte mit 0,02 n EDTA (76). Das Uran wurde gravimetrisch mit 8-Oxychinolin bestimmt (69).

36) Anreicherung von Uranylionen aus einer sehr verd. Lösung.

350 mg Uranylacetat wurden in 10 Litern Wasser gelöst, in denen ausserdem 0,35 Mol NaCl und 0,02 Mol $MgSO_4$ pro Liter Wasser aufgelöst waren. Diese Lösung wurde durch eine Austauschersäule geschickt, deren Durchmesser 11 mm betrug. Die Säule enthielt 5 g lufttrockenes Harz, das in Wasser aufgeschlemmt in die Säule eingefüllt worden war. Die Höhe der gequollenen Harzsäule betrug 6 cm. Die Gesamtkapazität des Harzes für Uranylionen betrug 5,8 mÄq. Die Tropfgeschwindigkeit der Lösung belief sich auf einen Tropfen pro Sekunde. Nachdem die gesamte Lösung durchgelaufen war, wurde die Säule mit 100 ml dest. Wasser gewaschen und die absorbierten Uranylionen mit verd. Salzsäure aus der Säule eluiert. Die Extraktionslösung wurde eingeengt und die Uranylionen darin gravimetrisch mit 8-Oxychinolin bestimmt.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel dieser Arbeit war die eingehende Untersuchung der Copolymerisation von Acenaphthylen und Divinylbenzol. Copolymerisate von Acenaphthylen und Divinylbenzol sind bisher nicht näher untersucht worden. Die Substitution und die Einführung reaktionsfähiger funktioneller Gruppen in unvernetzte und mit Divinylbenzol vernetzte polymere Produkte des Acenaphthylens sollten untersucht werden. Schliesslich sollte ermittelt werden, ob Substitutionsprodukte dieser Harze als Ionenaustauscher oder polymere Komplexbildner geeignet sind.

Die Copolymerisation von Acenaphthylen und Divinylbenzol wurde sehr eingehend in Abhängigkeit von der Zeit, der Temperatur, vom Katalysatorzusatz und vom Divinylbenzolzusatz untersucht. Es wurden Polymerisate in Substanz und Perlpolymerisate hergestellt.

Die Untersuchungsergebnisse ergaben, dass die Copolymerisation im allgemeinen mit einer Ausbeute von etwa 80 % erfolgt. Zusätze an Styrol bei der Copolymerisation ergeben bessere Ausbeuten. Die erhaltenen Harze sind in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich, sie quellen aber in diesen Lösungsmitteln erheblich stärker als die entsprechenden Copolymerisate von Styrol und Divinylbenzol. Die Unterschiede im Verhalten der Harze sind auf die unterschiedliche Polymerisationsfähigkeit der Monomeren zurückzuführen, die durch den sterischen Aufbau und den hohen Schmelzpunkt des Acenaphthylens bedingt sein könnte.

Die Perlpolymerisation gelang nur unter grossen Schwierigkeiten. Die erhaltenen Perlen besitzen keine besondere Stabilität. Die Ursachen hierfür werden diskutiert.

Substitutionen an Polyacenaphthylenharzen sind bisher kaum durchgeführt worden. In dieser Arbeit wurden folgende Substitutionen an vernetzten und unvernetzten Polyacenaphthylenharzen ausgeführt und soweit möglich mit den entsprechenden Polystyrolderivaten verglichen:

1) Sulfonierung. Mit Schwefelsäure wurden 1 Sulfonsäuregruppe und mit Chlorsulfonsäure bis zu 2,2 Sulfonsäuregruppen pro Acenaphthylenkern eingeführt. Die Harze sind braungefärbte, in Wasser stark quellbare Verbindungen. Die Quellung ist abhängig von der Sulfonierung und Vernetzung und grösser als die der entsprechenden sulfonierten, vernetzten Styrolharze.
2) Nitrierung. Mit konz. rauchender Salpetersäure wurden etwa 1 Nitrogruppe pro Monomereneinheit eingeführt. Die nitrierten Harze ließen sich reduzieren, diazotieren und mit R-Säure kuppeln. Im Gegensatz zu den Styrolharzen konnten auch vernetzte Polyacenaphthylenharze nitriert werden.
3) Acetylierung. Mit Acetylchlorid konnten nach Friedel-Kraft 1,3 Acetylgruppen pro Monomereneinheit eingeführt werden. Die Ketogruppen wurden oximiert und reduziert.
4) Propionylierung. Mit Propionylchlorid wurden nach Friedel-Kraft je nach den Versuchsbedingungen bis zu 2,2 Propionylgruppen pro Monomereneinheit eingeführt. Die den Ketogruppen benachbarten Methylengruppen konnten nitrosiert und die Ketogruppen oximiert werden. Die Nitrosierung und Oximierung verliefen mit stärkerer Propionylierung schlechter.
5) Jodierung. Mit Jod und Jodsäure wurden etwa 1 Jodatom pro Monomereneinheit unvernetztes Harz eingeführt. Das Jod konnte vollständig gegen Lithium ausgetauscht werden. Durch Hydrolyse konnte das ursprünglich eingesetzte Harz vollständig zurückgewonnen werden. Die Polylithiumacenaphthylenverbindung wurde mit Benzaldehyd und Michlers Keton zu den entsprechenden Carbinolen umgesetzt.

Weiter wurde die Verwendung der sulfonierten, vernetzten Harze als Kationenaustauscher untersucht. Die Kapazität und die Quellung von Harzen mit 12,4 , 18,2 , 23,9 , 29,5 % Vernetzer wurden bestimmt. Die Kapazitäten betragen 5,1 bis 5,5 mÄq/g und sind damit etwas grösser als die der entsprechenden sulfonierten Styrolharze. Die Quellung der Harze ist dagegen wesentlich höher als die der Styrolharze.

Für die Harze mit 18,2 , 23,9 und 29,5 % Vernetzer wurden die Austauschgleichgewichte und die Trennfaktoren für den Austausch H:NH_4, H:Mg, H:Ca und H:Cu bestimmt. Das H:Ca-Austausch-

gleichgewicht wurde mit dem eines wenig vernetzten Dowex-harzes verglichen. Es wurde gefunden, dass die sulfonierten Acenaphtnylenharze eine etwas grössere Selektivität aufweisen. Die Gründe dafür werden diskutiert.

Das Komplexbildungsvermögen der nitrosierten und oximierten Harze wurde mit Ni-,Cu-,Co- und Uranylionen untersucht.

Die acetylierten und oximierten Harze ergaben mit Ni-Ionen keine stabilen Komplexe.

Die drei untersuchten propionylierten Harze mit einem N-Gehalt von 9,12, 7,11 und 4,25 % nach der Nitrosierung und Oximierung nahmen in alkalischer Lösung 2,49, 1,82 und 0,98 mÄq Ni/g Harz auf. Die pH-Abhängigkeit der Ni-Aufnahme wurde bestimmt, dabei wurde gefunden, dass bereits in neutraler Lösung merkliche Mengen Ni aufgenommen werden. Im Gegensatz zu Ergebnissen bei ähnlichen Harzen auf Polystyrolbasis wurde gefunden, dass die Ni-Aufnahme durch die Gegenwart anderer Ionen nicht vermindert wird.

Die Komplexbildung der Harze mit den anderen Ionen ergab, dass das Harz mit einem N-Gehalt von 9,12 % bei pH 4,3 1,03 mÄq Uranyl-, 0,52 mÄq Cu- und 0,12 mÄq Co-Ionen pro g Harz aufnimmt. Bei pH 9,2 werden 3,62 mÄq Cu-Ionen pro g Harz aufgenommen. Co- und Uranylionen werden in alkalischer Lösung nicht komplex gebunden.

Schliesslich wurde der Versuch unternommen , Uranylionen aus einer sehr verdünnten Salzlösung durch Bindung an das Harz anzureichern. 80% der eingesetzten Uranmenge wurden vom Harz komplex gebunden und konnten mit verd. Säure als konz. Lösung wieder eluiert werden.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) H.Staudinger,H.Scholz, Chem.Ber. 67, 84 (1934)
2) A.Katchalsky,H.Eisenberg, J.Polymer Sci. 6, 145 (1951)
3) H.M.Spurlies "Cellulose and Cellulose Derivates"S.607, Interscience Publishers,New York 1948
4) W.W.Pigman, R.M.Grepp "Chemistry of Carbohydrates",N.Y 1948
5) W.Cooper,R.K.Smith, Makromolekulare Chemie 40,148 (1960)
6) I.E.Salmon, D.K.Hale "Ion Exchange" London,1959
7) H.Deuel, K.Hutschnecker, Chimia 9, 49 (1955)
8) I.P.Cornaz, H.Deuel, Experientia 10, 134 (1954)
9) Dtsch. Reichspatent 577284
10) G.Smets, Makromolekulare Chemie 34, 190 (1959)
11) G.Smets, J.Polymer Sci. 40, 203 (1959)
12) H.P.Gregor u.a. J.Phys. Chem. 63, 206 (1959)
13) W.Kern, R.C.Schulz, D.Braun, Chemiker Ztg. 84,385 (1960)
14) P.Teyssie,G.Smets, J. Polymer Sci. 27,441 (1958)
15) H.G.Cassidy u.a., J.Am.chem.Soc. 75,1610 (1953)
16) K.W.Pepper,J.appl.Chem. 1, 124 (1951)
17) W.Kern,D.Braun, Makromolekulare Chemie 27, 23 (1958)
18) D.Braun, Makromolekulare Chemie 30, 85 (1959)
19) D.Braun, Makromolekulare Chemie 33, 181 (1959)
20) D.Braun, J. Polymer Sci. 40, 578 (1959)
21) A.Skogseid, Dissertation, Oslo 1948
22) G.B.Bachmann, J.org.Chem. 12,119 (1947)
23) J.A.Blanchette, J.org.Chem. 23, 1117 (1958)
24) J.Stamberg,J.Seidel,J.Rahen, J.Polymer Sci. 31, 15 (1958)
25) K.W.Pepper, J.appl.Chem. 1,124 (1951)
26) M.S.Kharasch, J.org.Chem. 3, 175 (1938)
27) F.Helfferich,"Ionenaustauscher" Verlag Chemie, Weinheim 1959
28) R.Kunin, "Ion Exchange Resins" John Wiley,New York 1958
29) R.Griessbach,"Austauschabsorption in Theorie und Praxis", Akademieverlag Berlin 1957

30) O.Samuelson,"Ion Exchangers in analytical Chemistry" John Wiley, New York 1952
31) J.Kennedy, R.V.Davies, Chem. and Ind. 1956, 378
32) H.Heller, Dissertation Berlin 1961
33) E.Blasius, G.Olbricht, Z.analyt.Chem. 151, 81 (1956)
34) H.P.Gregor, M.Taifer, L.Citarel,E.I.Becker, Ind.Engng.Chem. 44, 2834 (1952)
35) M.Kaufmann, A.F.Williams, J.appl.Chem. 1, 489 (1951)
36) A.F.Miller, A.G.Flowers, J.Am.chem.Soc. 69, 1388 (1947)
37) K.Dziewonski, G.Rapalski, Chem.Ber. 45, 2491 (1917)
38) Z.Leyko, K.Dziewonski, Chem.Ber. 47,1679 (1919)
39) B.Cambell, Trans.chem.Soc. 107, 918 (1915)
40) V.A.Crawford, C.A.Coulson, J.chem.Soc. 1948, 1990
41) J.J.Jones, J.appl.Chem. 1, 569 (1951)
42) H.J.Richter, J.org.Chem. 24, 214 (1959)
43) H.J.Richter, J.org.Chem. 21, 619 (1956)
44) K.Dziewonski, Bl.Acad.polon. 1926, 209
45) F.Sachs, G.Mosebach, Chem.Ber. 44, 2852 (1911)
46) A.P.Karischin, C.A. 54, 10973 (1960)
47) V.S.Titov, G.S.Petrow, A.B.Paschkov, USSR 105382, 25.4. 1957
48) J.Bowen, J.D.Mursk, J.chem.Soc. 1947, 109
49) A.G.Flowers, M.F.Milke, J.Am.chem.Soc. 69, 1388 (1947)
50) R.P.Marquardt, E.N.Luce, Analytic.Chem. 23, 629 (1951)
51) K.W.Pepper u.a., J.chem.Soc. 1953, 4097
52) F.H.Winslow,W.Matregah, Ind.Eng.Chem. 43, 1108 (1951)
53) R.Wiley, J.M.Schmitt, J.polymer Sci. 22, 27 (1958)
54) E.Trommsdorff, Makromolekulare Chemie 13, 76 (1954)
55) H.Wening, Makromolekulare Chemie 20, 196 (1956)
56) K.Habe, D.Reichenberg, Disc.Farad.Soc. 7, 79 (1949)
57) G.F.D'Alelio, US.Pat. 2366007 (1944)
58) J.R.Lacher, J.org.Chem. 24, 1347 (1959)
59) J.A.Blanchette, J.org.Chem. 23, 1117 (1958)
60) W.A.Noyes, Organic Synthesis 2, 108
61) Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Stuttgart 1957, B.7,1 S. 474,863

62) S.D.Kaganoff, Brit.P. 606400 Aug.12.1948
63) Private Mitteilung
64) G.Wittig, Angew.Chem. 1940, 242
65) vgl. Zitat 27) S.148
66) vgl. Zitat 27) S.150
67) O.Bonner, J.Phys.Chem. 59, 719 (1955)
68) D.Reichenderg, D.J.Cauley, J.chem.Soc. 1955, 2741
69) W.Prodinger, "Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse" Stuttgart 1954
70) E.Högfeldt, Arkiv Kemi 7,561 (1954)
71) O.Bonner, R.Pruett, Z.physik.Chem. 25, 75 (1960)
72) vgl. Zitat 6) S.43
73) vgl. Zitat 12)
74) P.Pfeiffer, "Molekülverbindungen" Stuttgart 1927
75) H.Baumgarten, Chem.Ber. 72,1747 (1939)
76) G.Schwarzenbach,"Die komplexometrische Titration" Stuttgart 1955

Lebenslauf

Am 8.10.1930 wurde ich, Justus Danhäuser, als Sohn des Prokuristen Dr. Karl Danhäuser und seiner Ehefrau Hilde, geb. Greiff, in Berlin geboren.

1937 wurde ich eingeschult . Im Juni 1949 bestand ich an der Arndtschule in Berlin-Dahlem die Reifeprüfung.

Von April 1950 bis Juli 1951 studierte ich Volkswirtschaft und Chemie an der Universität Basel.

Im November 1951 wurde ich an der Freien Universität Berlin für das Hauptfach Chemie immatrikuliert. Im Februar 1954 legte ich die Diplomvorprüfung und im Juli 1958 die Diplomhauptprüfung für Chemiker ab. Im September 1958 begann ich mit der Durchführung der vorliegenden Dissertation.